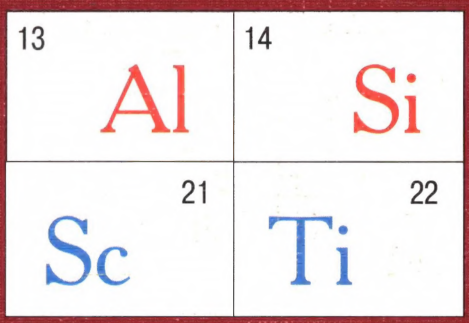
В. Н. Лавренчук
А. В. Стряпков
Е. Н. Коковин

СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ



г. Каменск-Уральский-2004

В.Н.Лавренчук, А.В.Стряпков, Е.Н.Коковин

СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ

г. Каменск-Уральский – 2004г.

УДК 550.4; 546.63+553.492.1].002.3
ББК 26.30+24.123+26.34

Лавренчук В.Н., Стряпков А.В., Коковин Е.Н.
Скандий в бокситах и глинах. – 291 с. с илл.

На основе краткой характеристики месторождений в монографии рассматриваются содержания скандия и закономерности его распределения в бокситах и глинах из месторождений Западной части России, Урала и Казахстана. Большое внимание уделяется форме нахождения скандия, его связи с минералами алюминия, железа и органическим веществом бокситов и глин.

Приводятся сведения о поведении скандия в технологических процессах переработки бокситов, о новых способах обогащения технологических продуктов и концентрирования скандия.

В книге приводятся сведения о физико-химических свойствах скандия, его применении, о содержаниях в минералах и породах с учетом новейших данных.

Книга представляет интерес для геологов, химиков, технологов, металлургов, для аспирантов и студентов ВУЗов.

© Лавренчук В. Н.
Стряпков А. В.
Коковин Е. Н.

© ГУП СО «Каменск-Уральская типография»

ISBN 5-89325-058-3

СОДЕРЖАНИЕ

Введение..... 4

1. Физико-химические свойства скандия..... 6

2. Применение скандия..... 13

3. Скандий в минералах и горных породах..... 17

4. Скандий в бокситах и глинах Западной части России..... 31

4.1. Район Курской магнитной аномалии (КМА)..... 31

4.2. Тихвинские бокситовые месторождения..... 45

4.3. Месторождения Среднего Тимана..... 53

4.4. Месторождения Южного Тимана..... 62

5. Скандий в бокситах и глинах Урала..... 77

5.1. Североуральский район..... 77

5.2. Ивдельский и Карпинский районы..... 123

5.3. Южноуральский район..... 125

6. Скандий в бокситах и глинах Казахстана..... 135

6.1. Месторождения Амангельдинской группы..... 135

6.2. Краснооктябрьское месторождение..... 196

7. Состояние ионов скандия в водных растворах..... 223

7.1. Скандий в кислых растворах..... 223

7.2. Поведение солей скандия..... 225

7.3. Исследования гидролиза скандия в разбавленных растворах..... 227

7.4. Изучение труднорастворимых соединений скандия..... 233

8. Формы нахождения скандия в бокситах и глинах..... 239

8.1. Об изоморфизме скандия..... 239

8.2. Взаимодействие скандия с гумусовыми кислотами..... 245

8.3. Сорбционные процессы с участием глинистых минералов алюминия и органических кислот..... 265

8.4. Экспериментальные данные по выщелачиванию редких металлов (M^{3+})..... 266

8.5. Принципиальная технологическая схема переработки редкометалльных глинистых руд..... 276

Заключение..... 278

Литература..... 281

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что в последние 30-40 лет во многих странах мира проводились большие исследования по геохимии скандия, закономерности распределения его в бокситах изучены недостаточно, как и технология извлечения из отходов глиноземного производства (красных шламов). В то же время именно бокситы, смежные с ними образования и коры выветривания являются самыми массовыми и самыми доступными источниками для получения скандия. По оценкам разных специалистов около 70% скандия из общих прогнозных запасов приходится на бокситы.

В красных шламах содержание скандия составляет 60-120 г/т, а в органогенных глинах, приуроченных к бокситам, является ураганным – до 1000 г/т. С корами выветривания карбонатитов связано уникальное Томторское месторождение в Якутии (ниобий, скандий, иттрий, РЗЭ). Специфика условий формирования его объясняется «последовательным проявлением двух этапов гипергенеза с наложением на продукты окислительного этапа выветривания эпигенетических восстановительных процессов» (Лапин, Толстов, 1993). При выносе из карбонатитов основных элементов, в том числе железа и марганца, происходит накопление редких элементов, которые входят в устойчивые остаточные минералы – монацит, флоренсит, пирохлор. В осветленном горизонте содержание пятиокиси ниобия достигает 6-12%, а содержание оксидов редких земель (RO) повышается до 12-30%. Упомянутые авторы называют процесс выветривания карбонатитов латеритным, аналогичным тому, который приводит к формированию вещества бокситов.

Известны и многие другие редкометалльные месторождения, связанные с корами выветривания разнообразных горных пород. По оценке В.В.Иванова (1997), уже сейчас глинистые продукты с черчитом и рабдофанитом являются важным сырьем для получения иттрия. По химической близости этого элемента к скандию и редким землям и их частому парагенезису можно полагать, что технологически будет оправдано комплексное извлечение всех редких металлов.

При обработке щелочами глинистых продуктов и красных шламов скандий практически не переходит в раствор, тогда как соляная, серная и азотная кислоты достаточно хорошо извлекают его, к тому же без разрушения кристаллических решеток основных минералов. Уже один этот факт говорит о технологичности названного сырья. Если в бокситах скандия и близких к нему по свойствам РЭ в 2-2,5 раза больше, чем в материнских породах, то в красных шламах содержание их, как правило, увеличивается еще в 2 раза.

Из таких шламов и редкометалльных кор выветривания может быть налажено получение скандия и других РЭ в объеме десятков и даже сотен тонн в год и тем самым обеспечено широкое их применение в разных областях промышленности на длительную перспективу.

Для увеличения масштаба производства многих РЭ необходимы специализированные предприятия, аналогичные тем, которые занимались раньше добычей и переработкой уранового сырья. В этом случае упадет их высокая стоимость и значительно расширится круг возможных потребителей.

Скандий, иттрий, РЗЭ относятся к материалам высоких технологий, и Россия может не только решить задачу самообеспечения этими металлами, но и занять достойное место на мировом рынке.

Практическая целесообразность переработки сырья, генетически связанного с зоной гипергенеза (россыпи, бокситы, коры выветривания, золы углей и др.), доказана многими странами мира. Китай, например, создал за последние 15 лет мощную РМ-промышленность и вошел в число лидеров по производству РЗЭ (цифры по скандию не сообщаются).

Представляемые данные являются в основном результатом исследований В.Н.Лавренчука за длительный срок – 1960-2000 годы. При низких содержаниях РЭ в большей части изученных объектов особое внимание уделялось достоверности результатов. Анализ проб и в целом изучение сырья выполнялись в химических, спектральных и технологических лабораториях Центказгеологии (Караганда), Севказгеологии (Кустанай), Уралгеологии (Свердловск, Полевской) и ЦОИЛ УАЗа (Каменск-Уральский). Большой объем контрольных анализов на РЭ выполнен в лабораториях ВИМСа (Наро-Фоминск), ВНИИХТа (Москва), ИМГРЭ (Бронницы), Целинного горно-химического комбината (Степногорск), Института спектроскопии АН СССР (Троицк Московской области), а также Института химии твердого тела УрО РАН (Свердловск).

Результаты количественного анализа наших проб на скандий в указанных лабораториях были использованы Т.Р.Гильмутдиновой (Севказгеология) как эталонные при разработке своей спектральной методики применительно к специфике бокситового сырья. Эта методика была рассмотрена и утверждена как рабочая Научным Советом по аналитическим методам ВИМСа в 1989 году. В бокситах и смежных с ними породах Краснооктябрьского месторождения скандий определялся преимущественно по этой методике с контролем в лаборатории Целинного ГХК. Подробности использования методик и их аппаратурное оформление вне нашего обсуждения.

За много лет работы авторы сотрудничали со многими крупными специалистами России и Казахстана. Всем лицам, которые оказывали организационную и финансовую поддержку при проведении работ на скандий, всем, кто анализировал наши пробы, а также принимал участие в обсуждении результатов, выражаем искреннюю благодарность. Из числа многих, чья помощь была наиболее действенной, отметим М.Д.Пельменева, М.Ф.Комина, Ю.П.Остапенко (Мингео СССР), Г.П.Полуаршинова (ВНИИХТ), Г.А.Сидоренко, В.И.Афанасьеву, Н.А.Харитонову (ВИМС), В.В.Буркова и Е.К.Подпорину (ИМГРЭ), Л.Н.Комиссарову (МГУ), В.И.Пигульского, В.А.Нерлова, В.М.Сопова, В.А.Сливу (ЦГХК, ОНИС-1), Т.С.Кишко, Г.В.Щировского, Н.В.Югая (Центказгеология), Б.А.Едигенова, Д.Х.Фатхутдинова, А.А.Алексеева, А.Р.Ниязова, А.Т.Евлампьева, Т.Р.Гильмутдинову, В.И.Головкову (Севказгеология), Р.М.Шор (Уралгеология), З.В.Ермоленко (УАЗ), В.Ф.Степанову (УралВАМИ). При подготовке рукописи к изданию нам помогали Н.Ф.Коковин, Р.М.Королева, Р.Ж.Стряпкова. Низкий поклон всем, кого мы назвали, за моральную и материальную поддержку.

Введение, Заключение, главы 1, 2, 3 и 8 написаны В. Н. Лавренчуком и А. В. Стряпковым совместно; главы 4, 5 и 6 – В. Н. Лавренчуком; глава 7 – А. В. Стряпковым. Е. Н. Коковин принимал участие в оформлении работы.

В большей части справочной литературы, которой мы пользовались, а также в отдельных публикациях малые величины выражены в ангстремах (Å). В настоящей работе сохраняем эту размерность: на протяжении многих десятков лет она была принята в геохимии.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАНДИЯ

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева скандий находится в IIIБ подгруппе, его порядковый номер 21. Он открывает ряд металлов, у которых достраивается не внешний уровень, а предшествующий внутренний подуровень: $[Ar]3d^14s^2$. Энергии ионизации имеют значения: для Sc^+ - 6,54, Sc^{2+} - 12,80, Sc^{3+} - 24,76, Sc^{4+} - 73,47 эВ; сродство к электрону у скандия равно 0,181 эВ. В связи с легкостью отдачи трех электронов скандий в своих соединениях обычно трехвалентен. Нормальный окислительно-восстановительный потенциал для Sc/Sc^{3+} при 25^0С равен –2,08 В; Y/Y^{3+} -2,37 В, La/La^{3+} -2,52 В. Ионный радиус Sc^{3+}, по Н.В.Белову и Г.Б.Бокию, равен 0,83 Å. Л.Н.Комиссарова (2001) приводит другую величину – 0,75 Å, почти на 10% меньше и практически совпадающую с радиусом Mg^{2+} - 0,74 Å. Электроотрицательность Sc^{3+} равна 8,2 эВ/атом (по А.С.Поваренных); в относительных единицах она соответствует 1,3 (по Л.Полингу и С.С.Бацанову). Скандий является аналогом алюминия, но проявляет более основные свойства; по сравнению с иттрием и РЗЭ они слабее.

Металлический скандий кристаллизуется в α-форме (плотнейшая гексагональная упаковка) и β-форме (кубическая гранецентрированная); температура полиморфного перехода 1337^0С. Он имеет серовато-белый цвет, на воздухе тускнеет, так как покрывается оксидной плёнкой, сравнительно мягок (твёрдость по Бринеллю 40 кг/мм^2), хорошо обрабатывается. Плотность его при 20^0С 2,99 г/см^3, температура плавления 1541 и кипения 2836^0С.

Координационное число (к.ч.) для скандия изменяется от 3 до 9. Неорганические соединения с к.ч. 4 и 5 наименее типичны и малоустойчивы, но они достаточно характерны для органических соединений. Только в последних реализуется и к.ч. 3. Соединения скандия с к.ч. 6 наиболее типичны и важны в понимании геохимии гипергенных процессов – это Sc_2O_3, $ScCl_3$, сложные оксиды и другие. В гидратированных соединениях типа $[ScOH(H_2O)_5]_2Cl_4{\cdot}2H_2O$ проявляется к.ч. 7. С этим же числом достаточно устойчивы и безводные соединения – $ScMnO_3$, $Ba_3ScCO_3F_7$ и другие. В сложных оксидах, по Л.Н.Комиссаровой, возможно сочетание полиэдров, в которых скандий находится в координации с 6, 7 и 8 атомами кислорода. Органические соединения скандия в своём большинстве содержат воду и представляют собой комплексы, в которых скандий входит в катионную часть, а анионы могут быть как органического, так и неорганического происхождения. В группу неорганических соединений с к.ч. 8 входят $ScPO_4$ и его аналоги (структурный тип циркона).

Ионный радиус скандия с к.ч. 8 равен 0,87 Å. Л.Н.Комиссарова приводит эту цифру по данным Р.Д.Шенона. Указывается также, что для органических соединений скандия к.ч. 8 нехарактерно. Малочисленны неорганические и органические соединения с к.ч. 9.

В целом «выявляется чёткая закономерность в повышении устойчивости и числа представителей неорганических соединений при изменении к.ч. скандия в последовательности: $5 \leq 4 < 9 < 7 < 8 < 6$».

Скандий обладает большей способностью к образованию комплексных соединений, чем РЗЭ и алюминий. В этом отношении он близко стоит к цирконию, гафнию и особенно к торию. В химических соединениях скандий присутствует либо в виде катиона Sc^{3+} (в водных растворах $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$, либо в составе комплексных анионов $[ScF_4]^-$, $[ScF_5]^{2-}$, $[ScF_6]^{3-}$, $[Sc(SO_4)_2]^-$, $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$, $[Sc(CO_3)_2]^-$ и т.д. Известны многие комплексные органические производные скандия. Подобные соединения играют, вероятно, большую роль при переносе и накоплении скандия в поверхностных условиях земной коры.

Для скандия характерна склонность к повышенной гидратации и гидролизу его в водных растворах, к образованию прочной гидратной оболочки. Соли скандия гидролизуются лучше, чем соли РЗЭ, но хуже, чем соли алюминия. Именно эти свойства определяют, по нашему мнению, поведение скандия в бокситах и глинах. Важно следующее заключение Л.Н.Комиссаровой: «Высокое сродство скандия к кислороду, образование прочных связей с ОН-группами и повышенная склонность иона скандия к гидратации в сочетании со значительной способностью к комплексообразованию – всё это вместе делает типичным для скандия возникновение полимерных группировок» Наиболее характерна тетрамерная группировка Sc_4: $[Sc_4(OH)_m(H_2O)_{n-m}]^{(12-m)}$, $Sc_4(OH)_m(CO_3)_p \cdot nH_2O$ и др. «Следует отметить, - пишет Л.Н.Комиссарова, - что в простых и сложных комплексных соединениях скандия трудно ожидать образование типично ионной или ковалентной связей. Всегда имеется большая вероятность их нивелирования и сочетания различных типов связей».

Металлический скандий слабо реагирует с водой, разбавленными кислотами ($\leq$ 0,001М) и смесью концентрированных кислот HNO_3 и HF (1:1). Взаимодействие с водными растворами HCl и H_2SO_4 протекает достаточно быстро при концентрациях этих кислот 0,05-0,1 н. и выше с выделением водорода. По сравнению с этими кислотами растворение в HNO_3 происходит медленнее и сопровождается образованием NH_4NO_3. С растворами NaOH при концентрации до 10% (2,8 н.) скандий практически не взаимодействует, а с более концентрированными растворами взаимодействует медленно.

С кислородом скандий образует единственный устойчивый оксид – Sc_2O_3. Он имеет объемно-центрированную кубическую структуру; температура плавления его 2480±10°С. Теплота образования в ккал/моль Sc_2O_3 равна 411, Y_2O_3 420 и La_2O_3 428,6, т.е. возрастает с повышением ионного радиуса металлов в подгруппе. Для Al_2O_3 она равна 400 и для Ga_2O_3 258 ккал/моль. Оксид скандия получают в результате прокаливания гидроксида, карбоната, сульфата, нитрата или оксалата скандия. При разложении различных соединений скандия в области температур 400-500°С получен также рентгеноаморфный оксид. Кристаллический Sc_2O_3 устойчив в воде, медленно растворяется в минеральных кислотах слабых концентраций и быстро – в концентрированных кислотах при нагревании. С растворами щелочей не взаимодействует; с оксидами щелочных металлов образует соединения $MScO_2$. $NaScO_2$ заметно разлагается на воздухе, но лучше - в атмосфере CO_2.

Для бинарных систем $MO\text{-}Sc_2O_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) характерны соединения типа MSc_2O_4. В их структурах оба металла занимают катионные позиции статистически. Соединения $BaSc_2O_4$ и др. близки по структуре к перовскиту – $CaTiO_3$. Структура же шпинели – $M^{2+}M_2^{3+}O_4$ – для него «противопоказана» в силу энергетической нестабильности, тогда как для Al, Fe, Ga и In она имеет место (образуется по реакции MO с полуторными оксидами). На основе MSc_2O_4 получены и соединения, в которых пара катионов M^{2+} и Sc^{3+} замещается на Na^+ и M^{4+} с образованием $NaScMO_4$, изоструктурных с $CaFe_2O_4$. В составе MSc_2O_4 возможно и сочетание двух щелочноземельных катионов, например, $SrCa_2Sc_6O_{12}$. Не исключено, что перечисленные соединения скандия, как и многие другие, образуются и в природных условиях – при кристаллизации магматических расплавов, однако из-за малых содержаний пропускаются при диагностике.

Сила взаимодействия Sc_2O_3 с M_2O_3 определяется размером M^{3+} и соотношением ионных радиусов Sc^{3+} и M^{3+} (наиболее прочные соединения образуются с последними членами ряда лантанидов – Er-Lu).

К группе соединений, образующихся по реакции между оксидами Sc_2O_3 и MO_2, принадлежит тортвейтит – $Sc_2Si_2O_7$; с ним изоструктурен $Sc_2Ge_2O_7$. Со структурой тортвейтита известны и смешанные по катиону диортосиликаты – $ScMSi_2O_7$ (M = Fe,

Ga, In). Производным от тортвейтита является соединение, в котором половина ионов Sc^{3+} замещена на $3Na^+$ - $Na_3[ScSi_2O_7]$.

В структуре $CaScAlSiO_6$ может быть осуществлено, как указывает Л.Н.Комиссарова, изовалентное замещение Sc→Al и Si →Ti. Сочетание скандия с алюминием позволяет получать более сложные по составу соединения без участия M^+ и M^{2+}-катионов, например, ромбический $Sc_4Al_6Si_3O_{21}$. При взаимодействии с диоксидами титана, циркония, гафния, олова скандий проявляет аналогию как с иттрием и РЗЭ, так и с алюминием и железом. Образуются двойные оксиды типа M_7O_{12} – $Sc_4M_3O_{12}$ и твёрдые растворы со структурой флюорита. Для циркония и гафния известны и соединения типа M_9O_{17} – $Sc_2M_7O_{17}$ и M_7O_{13} – $Sc_2M_5O_{13}$, а для Ti^{4+} и V^{4+}, ионные радиусы которых меньше (0,64 и 0,61 Å), соединения типа M_3O_5 – $Sc_3Ti(V)O_5$.

При взаимодействии с элементами V группы периодической системы (P, As, Sb, V, Nb, Ta) характерно образование соединений простейшего состава $ScЭO_4$, а также более сложных. Ортофосфаты, ниобаты и танталаты скандия относятся к тугоплавким соединениям; отличаются повышенной устойчивостью к различным химическим реагентам.

Скандий в сочетании с щелочными металлами и их аналогами при взаимодействии с элементами VI группы (S, Se, Te, Cr, Mo, W) образует комплексы типа двойных солей. Их состав определяется природой аниона $ЭO_4^{2-}$. Наиболее представительны производные $MSc(ЭO_4)_2$ и $M_3Sc(ЭO_4)_3$; для молибдатов и вольфраматов известны также составы $M_5Sc(ЭO_4)_4$, $M_9Sc(ЭO_4)_6$ и $M_4Sc_2(WO_4)_5$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Для большинства соединений характерен полиморфизм.

Из растворов солей скандия, после добавления щелочей или аммиака, выпадает студнеобразный гидроксид скандия, растворимость его в воде при 25°C около $7\cdot10^{-5}$ г/л. Начало гидролитического осаждения наблюдается при pH 4,8 - 4,9 (при концентрации растворов 0,1-0,001 моль/л), но до pH 6,5 образуются основные соли. Максимальное осаждение происходит при pH 8,5 и отношении щёлочь:скандий, равном (3–4,1):1. Когда это отношение достигает 5:1, начинается растворение гидроксида с образованием комплексного скандиат–иона. Состав твёрдой фазы при наличии водных растворов NaOH отвечает $Sc(OH)_3\cdot nH_2O$ или $Na_3Sc(OH)_6\cdot 2H_2O$; в случае Na_2CO_3, $NaHCO_3$ или Na_2CO_3+xNaOH в твёрдой фазе образуются основные карбонаты скандия переменного состава. Условия растворения гидроксида зависят от концентрации реагентов.

Р.Фрике и А.Зейтц (1958) получили кристаллический гидроксид скандия из нитрата под действием 12-кратного количества 12 н. раствора едкого натра с последующей обработкой в автоклаве при 160°C. О растворимости такого гидроксида с кристаллами кубической формы мало данных. По И.М.Коренман и Н.В.Заглядимовой (1965), ПР $Sc(OH)_3$ при 20°C в слабокислой среде равно $5,3\cdot10^{-28}$ (pH 5,5) и $2,2\cdot10^{-28}$ (pH 3,0). Константу диссоциации по основному типу приводит П.Н.Коваленко (1963): $0,93\cdot10^{-6}$. Растворимость гидроксида скандия в системе $Sc(OH)_3$ – NaOH – H_2O изучена Л.В.Фаворской и др.(1975) при 26°C и концентрации NaOH от 2 до 17,2 М. Установлено, что максимум растворимости (4,5 г/л $Sc(OH)_3$) приходится на 11,6 М NaOH. Выше этой концентрации образуется гидроскандиат натрия – $Na_3[Sc(OH)_6]\cdot H_2O$. По другим данным, растворимость $Sc(OH)_3$ (в расчёте на Sc_2O_3) не превышает 1,12 мг/100г слабого раствора NaOH; при средних концентрациях (NaOH до 20%) она возрастает до 7,5 мг/100 г и достигает максимума в 26 и 32,5%-ных растворах NaOH, соответственно 132,2 мг и 150,4 мг на 100 г раствора.

Образование гидроскандиатов со щелочными и щелочноземельными элементами характерно для гидроксида скандия. Все они неустойчивы, разлагаются в воде и растворах минеральных кислот. Подмечена закономерность, что комплексы состава $[Sc(OH)_6]^{3-}$ более стабильны, чем комплексы $[Sc(OH)_4]^-$. Их устойчивость повышается с увеличением радиуса внешнесферного катиона. Образование такого типа соедине-

ний вряд ли возможно в процессе разложения материнских пород и возникновения на их основе латеритных продуктов. Поздние минералы в бокситах часто представлены кальцитом и гипсом. Образование скандиатов кальция типа $Ca[Sc(OH)_4]_2 \cdot H_2O$ и $Ca_3[Sc(OH)_6]_2$ в стадию эпигенеза также маловероятно. Полагаем, что скандий в реакциях с образованием кальцита или гипса участия не принимает.

Установлено, что тригидроксид при 250–270°С переходит в моногидроксид, а последний при температуре больше 320°С постепенно переходит в оксид. До 400°С (в условиях опыта) такой переход ещё не заканчивается (был получен $Sc_2O_3 \cdot 0{,}5H_2O$). По мнению Ф.Коттона и Дж.Уилкинсона (1969), скандий вообще не образует устойчивого тригидроксида, а существует в виде гидратированного оксида $Sc_2O_3 \cdot nH_2O$. Это предположение расходится с экспериментальными данными. Л.Н.Комиссарова приводит следующую схему дегидратации свежевыпавшего гидроксида скандия на воздухе при 20°С: $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ (n=2; 1; 0,5) → $Sc(OH)_3$ → $Sc_2O(OH)_4$ → $Sc_2O_2(OH)_2 \cdot H_2O$. Возможно, что превращение идет по схеме: $Sc(OH)_3$ (неустойчивый гидроксид, неравноценный гиббситу) → $ScOOH \cdot 0{,}5H_2O$ → ScOOH. Подтверждением этому является указание на образование ScOOH при высушивании $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ до постоянной массы при 100-130°С. ScOOH устойчив до 450°С и переход его в оксид происходит в интервале 450-500°С, по другим данным – при ~ 540°С.

Л.Н.Комиссарова на основе разных литературных источников выделяет четыре структурных типа моногидроксида скандия: α-ScOOH соответствует диаспору (α-AlOOH), γ- ScOOH - бёмиту (γ-AlOOH), а два других структурных типа соответствуют InOOH и YbOOH. γ–ScOOH по структуре аналогичен также и лепидокрокиту γ-FeOOH. Приводятся данные и для кристаллического тригидроксида скандия - $Sc(OH)_3$ имеет объёмноцентрированную кубическую решётку с a_o=7,882Å.

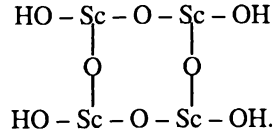
В структурах бёмита и лепидокрокита, а по аналогии и моногидроксида скандия, атомы Al, Fe, Sc расположены в центрах несколько искажённых октаэдров, пять вершин которых занимают атомы О, шестую вершину – группа ОН. Параметры кристаллических решёток следующие (в Å):

	a_0	b_0	c_0
γ - AlOOH	2,96	12,80	3,92
γ - FeOOH	3,06	12,54	3,88
γ - ScOOH	4,01	13,01	3,24

Все модификации моногидроксида скандия, как правило, образуются в условиях повышенной температуры и высокого давления. Этот вывод справедлив для кратковременных лабораторных исследований. В геологических же процессах на дневной поверхности оба этих фактора менее значимы из-за длительности процессов кристаллизации и неоднородности среды. Температуру образования γ – ScOOH при 370°С нельзя отнести к зоне гипергенеза. Больше того, при старении $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ возможно образование и Sc_2O_3 по аналогии с образованием в бокситах гипергенного корунда $\alpha\text{-}Al_2O_3$.

Из железистых минералов с диаспором изоструктурен гётит - α-FeOOH, а с бёмитом, как указано выше, - лепидокрокит. Лимонит, который описывали раньше как $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, представляет собой гидрогётит или смесь последнего с гётитом, лепидокрокитом и гидрогематитом. Допущение того, что кристаллизация диаспора и бёмита в бокситах идёт по типу ранее сформировавшихся гётита и лепидокрокита, позволяет объяснить парагенезис этих минералов в рудах, не испытавших метаморфизма. Гематит же образуется в результате перехода α-FeOOH в $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ вследствие сходства их структур по типу корунда. Медленное обезвоживание лепидокрокита также приводит к гематиту. Таким образом, выявляется общность минералов Fe^{3+} и Al^{3+} в латеритах и бокситах при температурах меньше 100°С и давлении около 1 атмосферы.

В $Sc(OH)_3$ энергия связи двух OH^- -групп со скандием почти в 3 раза больше (85 ккал/моль), чем третьей OH^- -группы (~30 ккал/моль). Отсюда следует возможность образования моногидроксида за счёт потери одной молекулы воды. Возникают кислородные мостики, формируется устойчивая тетраэдрическая группировка:



Предстоит выяснить, являются ли моногидроксиды основными носителями скандия в бокситах. Для галлия, весьма близкого "родственника" алюминия, установлено, что свежевыпавший гидроксид его превращается в GaOOH (со структурой диаспора) всего за несколько часов. Титан же, «сосед» скандия по периодической системе, выпадает из кислых растворов сразу в виде гидратированного оксида – $TiO_2 \cdot aq$. В целом, каждый из четырёх названных элементов обладает своей спецификой по отношению к кислороду, гидроксилу и воде, чем и объясняется разная их стабилизация в форме гидроксидов и оксидов. Точных данных о дегидратации $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ в условиях длительной выдержки при температурах ниже 100°С в литературе пока недостаточно. А это, в свою очередь, затрудняет выяснение форм нахождения скандия в бокситах с учётом смеси тонкодисперсных минералов алюминия и железа в них.

Данные о том, что дегидратация α- и γ–ScOOH протекает при температуре ≥ 400°С, требуют уточнения; в этом приближении нет и намёка на специфику этих форм при нагревании. Для диаспора и бёмита известно, например, что при 400-500°С они переходят в корунд, хотя природа промежуточных продуктов дегидратации трактуется по-разному. В бокситах Казахстана наряду с гиббситом присутствует аутигенный корунд. Такая ассоциация позволяет утверждать, что оба эти минерала – естественные продукты раскристаллизации первичного геля $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$, причём корунд образуется, вероятно, из слабо окристаллизованного гиббсита, неустойчивого при дегидратации. Гиббсит же, хорошо оформленный структурно, устойчив и сосуществует с корундом (Лавренчук и др., 1974). Вывод де Бура и др. (Boer de a.o., 1954) о возможном переходе гиббсита в безводный глинозём при температуре выше 150°С должен быть скорректирован в сторону меньшей температуры. Такие условия (до 100°С) реализуются на латеритной поверхности. К аналогичному выводу пришли и А.К.Гладковский с И.Н.Ушатинским (1964): "...в естественных условиях корунд, возможно, образуется непосредственно из гиббсита, минуя моногидратную стадию... Последние работы по нагреванию гиббсита на воздухе дают основание для такого предположения". Принципиально важный для геохимии и технологии скандия вопрос, может ли его оксид образоваться непосредственно из $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$, остаётся до сих пор без ответа.

О растворимости α- и γ–форм ScOOH в кислых и щелочных условиях (pH 4-10) можно лишь сказать, что она будет незначительной, аналогично поведению диаспора и бёмита.

Для скандия характерно образование основных карбонатов переменного состава $Sc(OH)CO_3 \cdot H_2O$, $[Sc(OH)_m]_2(CO_3)_{3-m} \cdot 3H_2O$, которые выпадают из растворов солей скандия при действии на них карбонатов аммония или щелочных металлов. Они характеризуются малой растворимостью в воде и слабокислых (pH ≥ 4,55) растворах, нестойки и легко разлагаются при нагревании. В избытке карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов возникают комплексы типа $[Sc(CO_3)_n]^{2(n-3)-}$ (n ≥ 2). В зависимости от природы внешне-сферного катиона, концентрации скандия, pH раствора и других факторов могут существовать комплексы $[Sc(CO_3)_2]^-$, $[Sc(CO_3)_3]^{3-}$, $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ и $[Sc(CO_3)_6]^{9-}$. Их устойчивость находится в прямой зависимости от концентрации гидроксильных ионов в растворе. При молярном отношении M_2CO_3:MOH >3 начинает преобладать образование карбонатных комплексов, а увеличение концентрации скан-

дия в растворе приводит к стабилизации более сложных полимерных форм гидроксокомплексов. Для растворов карбонатов натрия характерны преимущественно тетракарбонаты – $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$, стабилизация которых протекает довольно длительно (до 120 дней). В зависимости от температуры кристаллизации количество воды в соединении $Na_5Sc(CO_3)_4 \cdot nH_2O$ различно: 3-5°С – $18H_2O$, 18-20°С - $11H_2O$, 90-100°С - $2H_2O$. В табл. 1.1 приводится растворимость $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ в растворах среднего и кислого карбоната натрия. Из данных этой таблицы видно, что бикарбонат натрия лучше растворяет гидроксид скандия и может применяться в схемах выделения этого металла из красных шламов глинозёмных заводов.

Таблица 1.1

Растворимость гидроксида скандия в карбонате натрия
(Комиссарова и др., 1971)

Соединение	t, °С	Концентрация карбоната, г/л		Содержание Sc_2O_3 в р-ре, г/л
		исходная	конечная по CO_2	
Na_2CO_3	25	5	0,7	0,003
		10	9,7	0,01
		75	67,0	0,22
		125	110,0	0,58
		230	196,6	1,50
	50	5	3,1	0,01
		50	36,6	0,03
		100	74,0	0,19
		200	141,0	0,36
$NaHCO_3$	25	10	7,4	0,14
		40	24,7	4,81
		100	77,3	16,70

Карбонатные комплексы образуются при взаимодействии гидроксида скандия с растворами карбонатов и гидрокарбонатов щелочных металлов и аммония. Во всех случаях растворимость карбонатов скандия возрастает с увеличением концентрации M_2CO_3 и $MHCO_3$, влияние же температуры и замена карбоната на гидрокарбонат проявляются индивидуально и зависят от природы катиона (NH_4^+, Na^+, K^+). Используя карбонатные растворы, скандий отделяют от многих катионов в степени окисления 1, 2, 3. Недостаток такой методики – применение больших объёмов реагентов, к тому же осадки плохо фильтруются.

Скандий обладает повышенным сродством к различным кислородсодержащим фосфорным группировкам. Соединения скандия с ними весьма разнообразны и устойчивы, особенно фосфаты. Характерна малая растворимость их в воде. Для $ScPO_4$ при 25°С она равна $3{,}4 \cdot 10^{-6}$ М. В водном растворе и твёрдой фазе существуют следующие комплексы с анионом PO_4^{3-} : $ScHPO_4^+$, $ScH_2PO_4^{2+}$, $Sc(H_2PO_4)_2^+$, $Sc(HPO_4)_4^{5-}$, $(H,M)_3Sc(PO_4)_2$, $Sc(H_2PO_4)_3$, $Na_3Sc_2(PO_4)_3$. Комплексные формы изменяются в зависимости от концентрации скандия и фосфорсодержащих анионов, кислотности среды и температуры. Их растворимость в минеральных кислотах близка к таковой для $ScPO_4$. При обезвоживании $ScPO_4 \cdot H_2O$ вначале возникает рентгеноаморфная фаза $ScPO_4$ (около 300°С), а затем (800-900°С) – кристаллическая со структурой ксенотима. В 1997 году появилось сообщение об открытии в природных условиях $ScPO_4$, названного претулитом, а минерал скандия колбекит, близкий к чёрчиту ($YPO_4 \cdot 2H_2O$), был открыт много раньше – в 1959 году.

Для скандия, подобно РЗЭ, Al, Ga и In, получены и двойные конденсированные фосфаты – $MSc(PO_3)_4$, при M = Li, K. Структурно они аналогичны производным

алюминия; при M = Na – производным Ga и In. Установлен и двойной конденсированный фосфат состава $Li_3Sc(PO_3)_6$. При высокой температуре соединения скандия с фосфорными кислотами разлагаются, как правило, с образованием $ScPO_4$.

Скандий с SO_4^{2-} -анионом образует средние, основные и комплексные двойные сульфаты. Из водных растворов сульфат скандия кристаллизуется в виде гидратов – $Sc_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$. Величина «n» зависит от условий кристаллизации и изменяется от 7 до 4 (при нагревании получен и дигидрат). Наибольшей устойчивостью обладает гидрат состава $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$. Л.Н.Комиссарова приводит следующую схему замещения гидроксильных групп в $Sc(OH)_3$ на SO_4^{2-} -лиганды:

$$Sc(OH)_3 \xrightarrow[6,0\text{-}6,4]{} Sc_8(OH)_{22}SO_4 \xrightarrow[5,0\text{-}5,4]{} Sc_4(OH)_{10}SO_4 \xrightarrow[4,6\text{-}5,0]{} Sc_3O_2(OH)_3SO_4 \xrightarrow[<3,3]{} \rightarrow Sc^{3+} + SO_4^{2-} \text{ (р-р)}.$$

Над стрелкой показаны величины pH переходов.

Большинство основных сульфатов устойчиво в узком интервале кислотности: $4,0 \leq pH \leq 6,4$ (в менее кислой области образуется гидроксид). Из всех сульфатных производных скандия только $Sc_2(SO_4)_3$ и его гидраты характеризуются высокой растворимостью в воде. С повышением температуры растворимость сульфатов скандия понижается. Она падает и с увеличением концентрации H_2SO_4 и M_2SO_4. При разложении простых основных сульфатов скандия, двойных сульфатов и соединений алунитового типа образуется Sc_2O_3. При нагревании происходят следующие превращения:

$$Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{100^\circ} Sc_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O \xrightarrow{250^\circ} Sc[Sc(SO_4)_3] \xrightarrow{550^\circ} Sc_2O(SO_4)_2 \xrightarrow{600^\circ} Sc_2O_3$$

По составу, строению и физико-химическим свойствам средние и основные сульфаты близки к аналогичным соединениям Al, Fe^{3+}, Ga. Сернокислые растворы при воздействии на бокситы приводят к полному выносу из них железа, скандия, галлия.

В галогенидах скандий проявляет низшие степени окисления: ScГ, $ScГ_2$, хотя наиболее устойчивы $ScГ_3$. Высокая прочность связи Sc – F определяет повышенную устойчивость фторидных соединений. Растворимость ScF_3 в воде довольно низкая: 10^{-5} М/100 г H_2O при 20°C; по другим данным она составляет $1,225 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл при 25°C, на два порядка выше по сравнению с YF_3. Основные фториды скандия – $ScOHF_2 \cdot 0,5H_2O$ и $Sc(OH)_2F$ – выделяются из водных растворов при соотношении Sc:OH = 1:1 и 1:2 соответственно. Комплексы анионного типа с фтором – $M^{I}ScF_4$ и $M^{II}ScF_5$ – весьма устойчивы и в воде растворяются слабо.

Хотя F^- и выступает конкурентом O^{2-} по отношению к скандию, образование фторидов в корах выветривания обычных горных пород маловероятно, как и производных с другими галогенами (Cl, Br, I). Существование галогенидов скандия в очень малых количествах возможно в горячих вулканических газах и фумарольных термах; в заметных количествах – в редкометалльных карбонатитах и образующихся по ним корах выветривания.

2. ПРИМЕНЕНИЕ СКАНДИЯ

Со времени открытия скандия (1879г.) прошло больше 120 лет. Однако этот металл всё ещё не применяется в заметных количествах в промышленности. Основные причины в том, что достаточно долго проводились исследования по выявлению индивидуальных свойств скандия, присущих ему одному, т.е. неповторимых в других металлах, и трудности его получения, особенно высокой чистоты, в связи с близостью химических свойств с такими элементами, как алюминий, железо, титан, иттрий, РЗЭ и другими. До середины 80-х годов XX столетия мировое потребление скандия было в пределах первых десятков килограммов, значительная часть которых расходовалась в научных лабораториях. С небольшими объёмами производства (в сотнях килограммов – первых тоннах) связана и высокая цена на мировом рынке.

За последние 10-15 лет резко возросли масштабы мирового производства РЗЭ и скандия. Потребность в лантанидах оценивается в десятках тысяч тонн, а скандия – в десятках тонн ежегодно. Существуют многочисленные технологические схемы получения скандия из разных видов минерального сырья. В промышленных масштабах его получают попутно при переработке вольфрамовых, оловянных, урановых, редкоземельных и титановых руд.

В США получение оксида скандия налажено компанией Баулдер из флюоритовых отвалов, которые содержат тортвейтит и ряд других скандийсодержащих минералов. До недавнего времени основное количество скандия в России получали из урансодержащих фосфоритов. При сокращении производства урана этот вид сырья становится малоперспективным. В XXI веке, по нашему прогнозу, скандий и РЗЭ будут извлекать в основном из глинистых кор выветривания, бокситов и смежных с ними продуктов.

Установлено, что скандий, как мягкий металл (чистотой > 99,5%), легко обрабатывается, его можно прокатывать, штамповать, ковать и сваривать в инертной атмосфере. С повышением чистоты увеличивается пластичность скандия, но уменьшается прочность. Добавки скандия в различные металлы и сплавы значительно изменяют такие их свойства, как прочность, электрические и магнитные характеристики, отношение к коррозии и т.д. Получен ряд материалов с уникальными механическими и литейными свойствами, радиационной устойчивостью. Среди них обнаружены полупроводники, ферро- и антиферромагнетики.

Скандий и РЗЭ успешно используются в новейших областях техники: в оптических и лазерных системах, в полупроводниковых и вычислительных устройствах, в магнитных сплавах, конструкционных сплавах для авиации, космонавтики, ракетной техники, при синтезе высокотемпературных сверхпроводников и т.д. В указанных областях эти элементы практически не имеют заменителей. Наметилось использование различных соединений скандия при создании высокотемпературной керамики, квантово-механических усилителей, люминофоров, эмиссионных материалов, диэлектриков, твёрдых электролитов, катализаторов, огнеупоров и др.

Перспективно применение металлического скандия и его сплавов в совершенно новых областях: водородная энергетика, создание термоядерных реакторов, нейтронных генераторов и др. Продолжаются изыскания для рационального применения скандия в судостроении и автомобилестроении, в химической и нефтяной промышленности. Металлгалогенные ртутные лампы с иодидами скандия, натрия, тория относятся к числу наиболее перспективных источников света. Сплав карбида титана и карбида скандия уступает по твёрдости только алмазу.

Получение лёгких, прочных, антикоррозионных сплавов очень важно для многих областей техники. Добавка скандия приводит к значительному упрочнению алюминия наряду с повышением пластичности. Температура плавления скандия в 2,5

раза выше, чем у алюминия, при близком удельном весе. Скандий образует с алюминием фазу Al_3Sc с параметром кубической гранецентрированной решётки 4,407Å (у Al 4,405Å). Размерно-структурное сходство кристаллических решёток является основной причиной, объясняющей уникальное влияние скандия на структуру и свойства алюминиевых сплавов в направлении повышения прочностных характеристик (предела прочности и предела текучести) на 100-180 МПа.

Тенденция последнего десятилетия в отношении скандия, по Л.Н.Комиссаровой, - получение чистого оксида (99,9%) и чистого металла (99,999%), а также создание сплавов целевого назначения, люминесцентных и оптических материалов.

Назовём дополнительно несколько соединений скандия, применяемых или перспективных в ряде областей техники. Для создания лазеров используются $LnSc_3(BO_3)_4$. Эти соединения, где Ln = La-Sm, изоструктурны хантиту - $CaMg_3(CO_3)_4$ или родственны ему. Если в простых оксидах структура шпинели для скандия не характерна, то в сложных оксидах она встречается довольно часто. В них Sc^{3+} замещает M^{3+} только в октаэдрических позициях. Наиболее многочисленные соединения на основе ферритов – $MFe_{2-x}Sc_xO_4$ (M = Mg, Ca, Zn и др.). Получена группа Mg-Mn-Sc-содержащих ферритов с уникальными магнитными свойствами $(Mg,Mn)(Fe_{1-x}Sc_x)_2O_4$. По сравнению с обычными ферритами они имеют явные преимущества по ряду свойств: величине магнитной индукции, скорости перемагничивания, величине саморазогрева при высокочастотном перемагничивании, амплитуде помех при передаче информации и другим. Такие ферриты широко применяются в вычислительной технике.

В группе соединений со структурой граната скандий может частично замещать железо, алюминий, галлий, ванадий, РЗЭ. На основе гранатов типа $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$, легированных неодимом и хромом, созданы мощные лазеры. Они используются в промышленности, системах связи и противоракетной обороне.

$ScAlO_3$ и скандиаты РЗЭ обладают наибольшей химической и термической устойчивостью. Они имеют высокие значения твёрдости и плотности; по электрофизическим свойствам относятся к широкозонным диэлектрикам.

Силикаты Sc_2SiO_5 и $Sc_2Si_2O_7$, в которых Sc^{3+} замещается на Er^{3+} или Er^{3+} +Y^{3+}, перспективны в лазерной технике. $ScPO_4$, допированный различными катионами (Ln, Fe^{3+}, Mn и др.), используется в ядерной энергетике и в производстве люминофоров. Для $ScPO_4$ характерна высокая активность в реакции дегидратации спиртов. Л.Н.Комиссарова предполагает, что марганец, диспропорционируя, жёстко закрепляется в позициях структуры $ScPO_4$ в виде Mn^{2+} ($Sc^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$) и аниона MnO_4^{3-} - аналога PO_4^{3-}. При этом не исключается и изовалентное замещение $Sc^{3+} \rightarrow Mn^{3+}$. Соединения типа $M_3Sc_2(PO_4)_3$, где M = Li^+, Na^+, характеризуются полиморфизмом ($\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$) и высокой подвижностью M^+-ионов. Они относятся к группе суперпроводников. В структуре α-$Na_3Sc_2(PO_4)_3$ наблюдаются дискретные Na^+-диполи, они не скомпенсированы и это приводит к образованию полярной структуры, определяющей сегнетоэлектрические свойства. Тригональная β-модификация обладает сверхпроводимостью, для неё характерен β–γ-переход при 168-170°C. Соединение $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ – один из лучших суперпроводников. Стабилизация насиконовой фазы в нём с повышенной проводимостью при комнатной температуре достигается допированием M^{3+} и в результате гетеровалентного одновременного замещения $Sc \rightarrow Zr$, $P \rightarrow Si$ или $Sc \rightarrow Nb$.

К ионным проводникам относятся соединения $M_3Sc_2(AsO_4)_3$, где M – щелочные металлы. Варьирование катионной и анионной частей в сложных фосфатах, арсенатах и ванадатах скандия позволяет изменять многие их свойства – электрофизические, оптические, сорбционные, каталитические и другие.

Вольфрамат скандия обладает свойством отрицательного термического расширения в области температур 10-1073К. Он является M^{3+}-проводником. Проводимость

существенно увеличивается при допировании $Sc_2(WO_4)_3$ гадолинием (предельная концентрация Gd^{3+} 60 мол.%). Такой же эффект достигается при введении $ScTaO_4$ (оптимально 25 мол.%). Соединение $KSc(MoO_4)_2$ имеет доменную структуру и обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Трифлат скандия - $Sc(O_3SCF_3)_3$ – может применяться в качестве катализатора для проведения реакций в органическом синтезе. Каталитическая активность его сопоставима с аналогичными соединениями РЗЭ, а в ряде случаев значительно выше.

ScF_3 и $ScCl_3$ используются в качестве исходных реагентов для получения металлического скандия с минимумом кислорода в нём (не более 0,5%). Устойчивые в газовой фазе сложные хлориды ($ScAl_2Cl_9$ и др.) можно применять для отделения от РЗЭ. В металлгалогенных лампах используется смесь иодидов скандия, натрия и лития. Цинк-сульфидные фосфаты с добавкой скандия обладают повышенной чувствительностью к инфракрасным лучам.

Перспективно использование радиоактивного изотопа ^{46}Sc в качестве «метки» при изучении различных химических и металлургических процессов и в других областях. Большая величина проникающего γ-излучения позволяет с большой точностью проводить контроль за поведением «метки» в течение 84 суток – времени полураспада.

Всероссийский институт лёгких сплавов (ВИЛС) сообщает о разработке более 10 промышленных деформируемых алюминиевых сплавов, легированных малой добавкой скандия (десятые и даже сотые доли процента по массе). Это сплавы систем: Al-Mg, Al-Li, Al-Zn-Mg, Al-Mg-Li, Al-Cu-Li, Al-Zn-Mg-Li. Дополнительное упрочнение сплавов со скандием связано с образованием дисперсных частиц фазы Al_3Sc, изоморфной матрице. Такие частицы являются эффективным тормозом миграции границ зёрен и в целом замедляют процесс естественного старения сплавов. Так, добавка всего 0,18% скандия к сплаву Al-2,15% Li приводит к повышению предела прочности в два раза, а предела текучести – в три раза (свойства определялись на горячепрессованных прутках).

Сплавы системы Al-Mg с добавками скандия (0,1-0,3%), обладающие свариваемостью и благоприятным комплексом механических и коррозионных свойств, используются в изделиях ракетно-космической техники. Государственный ракетный центр "КБ им. академика В.Н.Макеева"(г.Миасс) внедрил лёгкие по весу сплавы 1570 и 1421 в промышленное производство крупногабаритных геометрически сложных силовых штампосварных конструкций, в том числе работающих в среде жидкого кислорода. Сплав 1575 системы Al-Mg-Sc полностью удовлетворяет требованиям к материалам для корпусных конструкций судов с динамическими принципами поддержания. Его прочностные характеристики в 1,5-2,0 раза выше, чем у подобных сплавов без скандия. Сплав 1515 (Al-1% Mg-Sc) обладает повышенной теплопроводностью и достаточно высокой прочностью. Рекомендуется для систем терморегулирования космических летательных аппаратов.

Сплав марки 1523 (Al-2%Mg-Sc) пригоден для изготовления аппаратуры при получении особочистых фторидов бария и натрия. Эти соли являются исходным сырьём для фторидных оптических волокон и детекторов ионизирующих излучений. Сплавы системы Al-Li-Mg с пониженным содержанием лития, легированные скандием и цирконием, могут найти применение в авиакосмической и автомобильной технике, судостроении, для изготовления спортинвентаря. Скандий и цирконий добавляются также в сплавы системы Al-Zn-Mg-Cu. Значительно улучшаются их свойства – повышается прочность, сопротивление коррозии, вязкость разрушения и др. за счёт образования дисперсных частиц типа $Al_3(Sc,Zr)$.

Каменск-Уральский металлургический завод (КУМЗ) – один из пионеров получения алюминий-скандиевых сплавов. По данным, обобщённым Б.В.Овсянниковым (2001), микролегирование алюминия скандием (0,15-0,30%) приводит к увеличению

его прочности в 1,5-2 раза. Во столько же раз выше, чем у РЗЭ, способность скандия к размельчению зерна в алюминиевых сплавах. Al-Sc – сплавы поддаются свариванию; они обладают также наилучшим сочетанием высокой прочности с пластичностью в экструдированном состоянии; большой вязкостью в надрезе; низкими скоростями ползучести и перекристаллизации; высоким пределом текучести, возможностью деформироваться в режиме сверхпластичности; высокой коррозионной стойкостью; отсутствием разупрочнения до температуры 400°С при добавке 0,3% Sc и до 600°С – при добавке 0,6% Sc. В конечном итоге добавка скандия позволяет получать деформированные полуфабрикаты (листы, профили) и их сварные соединения с равномерной некристаллизованной структурой, что определяет повышенные эксплуатационные свойства изделий. В большинстве областей применения Al-Sc – сплавов одной из главных целей является снижение веса конструкций.

В 1998 году были изготовлены две экспериментальные буровые трубы из сплава системы Al-Mg-Sc. Заводские испытания показали, что трубы из такого сплава можно сваривать, они имеют высокую коррозионную стойкость и могут эксплуатироваться в температурном интервале от -190 до +250 °С и выше. Такая продукция очень важна для нефтегазовой отрасли России, имеющей дело с агрессивной сероводородной средой и низкими температурами крайнего Севера.

На КУМЗе разработана и внедрена технология крупносерийного производства изделий из сплавов марок 1570 системы Al-Mg-Sc и 1421 системы Al-Mg-Li-Sc. Из сплава 1570 изготовляются штамповки, раскатные кольца, листы и плиты, прессованные профили, в том числе для предприятий ракетно-космического комплекса. КУМЗ обладает «ноу-хау» по введению скандия в сплав, получению слитков с необходимым размером интерметаллидов Al_3Sc, по режимам обработки давлением и термообработки изделий из данных сплавов. В настоящее время завод озабочен внедрением своей продукции в нефтегазовую отрасль.

Снижение стоимости Al-Sc-лигатуры значительно расширит области применения скандия. Многотоннажное производство этого редкого металла может быть налажено за счёт красных шламов глинозёмных заводов Урала. Таким образом, в одном регионе удастся сконцентрировать и получение скандия, и применение его в сплавах, и в промышленных изделиях.

3. СКАНДИЙ В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

До начала 2003 года было открыто 11 собственных Sc-минералов: два в каменных метеоритах (Sc-циркелит и Sc-габонит) и девять – в земных материалах. В большом числе минералов Sc находится в виде значительной примеси (больше 0,5%). По материалам, обобщенным Е.И.Семеновым (2001), все они показаны в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Собственно Sc-минералы (1) и минералы с повышенным содержанием Sc (2)

Название	Формула	Sc, %
	1	
Сканд-циркелит	$Sc_2Zr_2O_7$	22,6
Сканд-гибонит	$Ca_2Sc_4Al_6TiO_{19}$	19,3
Сканд-иксиолит	Sc_2TaNbO_8	12,3
Тортвейтит	$Sc_2Si_2O_7$	27,4
Бацит	$Be_3ScFeSi_6O_{18}$	9,4
Каскандит	$HCaScSi_3O_9$	9,6
Скандбабингтонит	$HCa_2(Fe, Sc)_2Si_5O_{15}$	7,4
Джервисит	$NaScSi_2O_6$	12,1
Претулит	$ScPO_4$	30,9
Колбекит	$ScPO_4 \cdot 2H_2O$	24,5
Енаит	$CaMgSc(PO_4)_2OH \cdot 4H_2O$	9,4
	2	
Давидит	$Fe_2Fe_6LaYTi_{12}O_{38}$	2,0
Кричтонит	$SrFe_2(Fe, Cr, V)_6Ti_{13}O_{38}$	1,2
Самарскит	$YFeNb_2O_8$	0,65
Танталит	$MnTa_2O_6$	1,3
Sc-колумбит	$FeNb_2O_6$	3,9
Вольфрамит	$(Fe, Mn)WO_4$	1,3
Sc-микролит	$FeYScNb_2Ta_2O_{14}$	3,9
Ильменорутил	$(Ti, Fe, Nb)O_2$	0,65
Псевдобрукит	Fe_2TiO_5	0,65
Sc-чевкинит	$ScFeFeCe_4Ti_2Si_4O_{22}$	2,3
Магбасит	$KBaMg_5ScSi_8O_{22}F_2$	1,3
Актинолит	$Ca_3Fe_5Si_8O_{22}F_2$	1,3
Эденит	$NaCa_2Mg_5AlSi_7O_{22}F_2$	1,1
Диопсид	$CaMgSi_2O_6$	3,1
V-эгирин	$Na(Fe, V, Sc)Si_2O_6$	3,3
Спессартин	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	0,65
Sc-циркон	$(Zr, Sc)(Si, P)O_4$	3,3

Из первой группы редких минералов относительно часто встречаются тортвейтит, бацит и колбекит. По Е.И.Семенову, изовалентный изоморфизм связывает Sc с R(Yg) и Fe, иногда Al, V. Обычен гетеровалентный изоморфизм: $2Sc\text{-}Fe^{2+}Ti$; $ScNb\text{-}2(Ti, Zr)$; в бацците предполагается замещение $Sc\text{-}Fe^{3+}$, а также Sc-NaMg. Из всех R именно Sc-3d-элемент наиболее сидерофилен. Знаком R обозначается редкоземельная

группа (скандий, иттрий, лантаниды), а Yg – иттриевая группа (Y+Gdg+Ybg)=Y+Smg. Здесь же приведем расшифровку других сокращений, принятых Е.И.Семеновым: Ceg – легкие лантаниды (La-Pm), Gdg – средние, промежуточные Ln(Sm-Dy), Ybg – тяжелые Ln(Ho-Lu), Smg – самариевая группа (Sm-Lu)=Gdg+Ybg.

Из всех Sc-минералов только тортвейтит образует более или менее значительные скопления в гранитных пегматитах и карбонатитах. В этом минерале допускается замещение Sc изовалентными Al, Mn, Fe. Высокотемпературный тортвейтит из гранит-пегматитов нередко обогащен Zr и Hf: вероятная схема изоморфизма $2Sc^{3+}=(Ca, Fe)^{2+}(Hf, Zr)^{4+}$. В нем также много Fe и R. В ассоциации находятся биотит, мусковит, берилл, ильменорутил. Низкотемпературный тортвейтит отмечен в пьезокварц-флюоритовых гранит-пегматитах Кента (Казахстан) в ассоциации с минаралами Fe, Mn, Ti, Nb (ильменит). На этом же месторождении он присутствует в аляскитовых гранитах и в гидротермальных прожилках, секущих эти граниты.

Крупные концентрации тортвейтита в ассоциации с флюоритом и турмалином известны в биотит-флюоритовых пневматолитах Горного Алтая, а также в кварц-флюоритовых гидротермалитах Равалли, США. В тортвейтите (месторождение Кристал) много иттрия и иттербия (в сумме около 2,7%). Отмечен этот минерал и в гидротермальных анкеритовых карбонатитах Фен (Норвегия).

Баццит, каскандит, Sc-бабингтонит, джервисит впервые обнаружены в пегматитах цинвалдит-гранитов Бавено (Италия); широко развиты здесь ортоклаз и флюорит; встречаются гадолинит, ортит. Характерные элементы пегматитов: Sc, Yg, Be, Li, Fe, K, F.

Претулит, природный аналог ксенотима, найден в лазулит-кварцевых жилах Австрийских Альп, а колбекит – в месторождении варисцита, штат Юта, США.

В амазонитовых пегматитах Тордала (Ю.Норвегия) находится много минералов со скандием. Пегматитовые дайки здесь секут габбро. На раннюю ассоциацию минералов накладываются поздние – альбитовая и грейзеновая, топаз-слюдяная. Именно с ними и связано появление Cs-баццита (в работе Е.И.Семенова скорее всего допущена опечатка: вместо 3,1% Cs_2O стоит цифра 13,1% - табл. 107, стр.195), тортвейтита, ScYg-микролита, Sc-иксиолита, гадолинита, кулиокита, твейтита, флюоцерита, ортита, моноцита, касситерита, берилла и других. Близкая минерализация характерна для цинвалдитовых пегматитов Кейв (Кола). Указанные R-минералы часто возникают при замещении более ранних. Выделяются следующие стадии минерализации: 1) гадолинит – кейвиит; 2) твейтит – баццит; 3) кайнозит, ииморит; 4) кампхаугит, тенгерит.

В кварц-альбитовой зоне пегматитов Кейв встречаются крупные гнезда иттрофлюорита – $CaYgF_5$. С образованием этого минерала, а также альбита и цинвалдита, связано появление поздней пневматолитовой минерализации с R, U, Th, Sn, Ta, Bi, Pb, Mn, Be, Li, F. Ранний пегматитовый, как и поздний гидротермальный флюорит, содержит мало R-элементов (преобладает Yb). Амазонитовые SnTaSc-пегматиты кроме Норвегии известны во Франции (Эшасьер) и в России (Забайкалье – Орловка, Этыка). Вольфрамит, танталит и Ta-колумбит содержат 0,4-2% скандия, а касситерит – 0,8%.

В Sc-иксиолите из Тордала содержится 18,8% Sc_2O_3 (12,3% Sc – табл. 3.1). В нем также обнаружены (%): Y_2O_3 – 0,1; TiO_2 – 0,4; SnO_2 – 7,3; Nb_2O_5 – 18,8; Ta_2O_5 – 48,0; MnO – 2,4; FeO – 3,2. Вряд ли стоит все компоненты вводить в формулу минерала и допускать изоморфизм ScSn-FeNb и $2Sc\text{-}3Fe^{2+}$, как это делает Е.И.Семенов. Несомненно присутствие включений других минералов. Е.И.Семенов подчеркивает, что обогащение скандием – характерная особенность амазонитовых KLiFeF-гранитов и пегматитов.

Последний минерал – енаит – открыт в 1997 году в пустотах доломитовых карбонатитов близ рудных магнетит-баделит-апатитовых пород Ковдорского массива (назван по реке Ена). В нем 14,4% Sc_2O_3 (9,4% Sc – табл. 3.1), 35,9 – P_2O_5, 11,7 – MgO,

12,8 – CaO, 22,4 – H_2O. Перечислены основные компоненты. Наличие примесей вызывает предположение об изоморфизме Sc не только с Fe и Al, но и с трехвалентным марганцем (Семенов, 2001). В ассоциации с енаитом обнаружены и другие минералы фосфора – ковдорскит, римкорольгит, Sr-уитлокит. В целом нахождение Sc в качестве главного катиона в претулите и колбеките, а также присутствие в енаите, ксенотиме, карбонат-апатите, триплите, крандаллите, ассоциация с лазулитом, варисцитом, вавеллитом подчеркивают тесную геохимическую связь скандия с фосфором.

Колбекит, по Е.И.Семенову, изоструктурен с метаварисцитом ($AlPO_4 \cdot 2H_2O$) и фосфосидеритом ($Fe^{3+}PO_4 \cdot 2H_2O$). Вероятно вхождение Sc в эти минералы (Sc→Al, Fe). Элементы редкоземельной группы (R) присутствуют и в других алюмофосфатах – беартите и миллисите. Последний минерал обнаружен в коре выветривания фосфоритов Сенегала. В корах же выветривания обычных силикатных пород трудно выделить редкие минералы в силу их рассеивания в глинистой массе. Четкое обособление таких минералов в пегматитах упрощает диагностику и делает их привлекательными для специалистов, чего нельзя сказать о тонкодисперсных осадочных породах. Нахождение черчита в корах выветривания разных пород – приятное исключение. Одновременно это «заразительный» пример для обнаружения и других R-минералов. Прошло время, когда геохимию редких элементов в значительной мере связывали с их изоморфизмом. Задача сегодняшнего дня – определение форм нахождения R-элементов, что ускорит и удешевит их извлечение даже при невысоких концентрациях.

Минерал скандия претулит, установленный в глиноземистых гидротермалитах Претула (Австрия), сопровождается сванбергитом, гояцитом, лазулитом (все они содержат группу PO_4^{3-}). Имеются указания, что эти минералы также обогащены R-элементами.

Много сванбергита в Тихвинских бокситовых месторождениях. По заданию А.К.Гладковского мы собирали «крупные горошины» этого минерала в подбокситовых аллитах и сиаллитах недалеко от г.Бокситогорска в 1956 году. К сожалению, на редкие элементы он не был проанализирован, как и сванбергит из бокситов Каменского района на Среднем Урале (Луканина, 1959). Очень жаль, что стронциевый минерал из тихвинских бокситов, который впервые описали О.М.Аншелес и Н.И.Влодавец еще в 1927 году (из коллекции С.Ф.Малявкина), до сих пор изучен недостаточно. Возможно, что в природных условиях нет чистых сванбергита и вудхаузеита, так как Sr и Ca изовалентно замещаются.

Ни один из минералов, приведенных во второй части табл. 3.1, не может рассматриваться как сырьевой источник для получения только скандия. Решение вопроса – в комплексном использовании сырья, что предполагает вначале отделение от главных элементов, а затем разделение близких по свойствам R-элементов. Задача чрезвычайно сложная, но, как показывает опыт переработки уранового сырья, с выгодой реализуемая. Попутное извлечение скандия на современном уровне может быть налажено в значительных объемах из руд на Ti, Zr (Hf), Sn, Nb, Ta, W, а также, естественно, из комплексных редкоземельных руд. Приводятся многочисленные схемы изоморфных замещений элементов в давидите, самарските, минералах группы пирохлора и других. Мы полагаем, что в большом числе случаев анализируются смеси минералов, то есть микровключения редких минералов пропускаются при диагностике. В этом плане процессы глубокого выветривания приводят не только к измельчению и глинизации основных минералов, но и к выводу из них примесей. Последние также могут изменяться и рассеиваться.

Из каолинитовой коры выветривания гранитов Южного Китая (R в них около 0,25%) уже получают путем выщелачивания Yg-элементы. Экономически оправданные способы получения скандия из красных шламов глиноземного производства еще не освоены, хотя в таких шламах на Урале содержится больше 100 г/т Sc. Примерно столько же его в пироксенитах Качканара при незначительном содержании (20-30 г/т)

в титано-магнетитовых рудах этого месторождения. Извлечение Sc из горных пород – дело далекого будущего.

Приведенные в табл. 3.1 минералы являются концентраторами скандия, но в балансе этого элемента в земных материалах играют малую роль из-за своей редкости. По Е.И.Семенову, общие R-ресурсы Мира, возможно, превышают 1 млрд т, но нуждаются в качественном улучшении (необходимы богатые R-руды с высокой долей в них Yg и Sc). Сырьевая R-база может быть существенно улучшена в случае нахождения мощных кор выветривания не только на R-карбонатитах, но и на агпаитовых нефелиновых сиенитах и щелочных гранитах.

Для России, если ввести в R-баланс богатые месторождения типа Томтора и учесть перспективные участки лопаритовых, эвдиалитовых и апатитовых руд освоенных месторождений Ловозера и Хибин, прогнозные R-ресурсы превысят 30 млн т.

Конкретно для скандия Е.И.Семенов выделяет 3 группы месторождений: 1) крупные (>10 тысяч т) и богатые (>0,05%) коры выветривания карбонатитов Томтора, 2) крупные бедные – красные шламы глиноземных заводоа Урала и пироксениты Качканара (Sc >0,01%) и 3) мелкие богатые – Sc-пневматолиты (с тортвейтитом) Горного Алтая (Кумир).

О маломощном производстве в России R-элементов свидетельствует следующее сравнение (1999 год, RO, т): Россия – 2400, США – 5000, Китай – 70000. «Московский завод полиметаллов» и «Пышминский опытный завод» на Урале, где перерабатывали в основном R-концентраты из рыбных костей Мангышлака (Казахстан), остановлены, как и R-завод и Y-синхизитовый рудник Кутесай (Актюз) в Киргизии. Перспективный огромный Томтор на севере Якутии с корой выветривания карбонатитов при содержании в ней около 7% Nb (пандаит – $BaNb_2O_6 \cdot H_2O$) и 13-20% R широкого спектра (флоренсит, гидромонацит), включая и самые дефицитные – Sc, Y, Eu, еще не освоен, и неизвестно, когда месторождение будет введено в эксплуатацию. Более благоприятно для освоения аналогичное месторождение Чуктукон (Чадобец).

Пласты костных рыб урановосных фосфоритов из Мангышлака продолжаются в Калмыкию (Шаргалык и др.). Содержание R до 0,5% при доле Sc и Yg около 30%. Каолинитовые коры выветривания с невысоким R (<0,1%, преобладают Yg-элементы) известны на Южном Урале.

При резком сокращении геологоразведочных работ в России трудно ожидать открытия новых богатых R-месторождений. Мы не разделяем оптимизма Е.И.Семенова, что важное значение для получения Sc и Yg могут приобрести сернокислые рудничные воды угольных и колчеданных месторождений, как и кислотное выщелачивание урановосных песчаников.

Сейчас, по нашему мнению, основные денежные средства должны быть направлены на разработку извлечения скандия из красных шламов глиноземных заводов Урала. В отвалах УАЗа и БАЗа находится около 100 млн т таких шламов. Кроме Sc из них могут быть получены Al, Ga, Li, Fe, Ti, Zr.

Основная масса скандия, по Л.Ф.Борисенко (1989), рассеяна в породообразующих минералах по принципу изо- и гетеровалентного изоморфизма с TR, Al, Fe, Mg и другими элементами. Для Fe-Mg-силикатов (оливин, пироксены, амфибол, биотит) приводится схема: $Sc^{3+}+Al^{3+} \rightarrow (Fe, Mg)^{2+}+Si^{4+}$, для циркона – $Sc^{3+}+P^{5+} \rightarrow Zr^{4+}+Si^{4+}$, для берилла - Sc→Al. Широкий изоморфизм с Fe^{3+} и Ti^{4+} подчеркивает сидерофильность скандия. «Хотя Sc обычно ведет себя изолированно от Y и Ln, - пишет Е.И.Семнов, - в группе тортвейтит $Sc_2Si_2O_7$ – Y-кейвиит $YgSi_2O_7$ – кейвиит $Yb_2Si_2O_7$ этот изоморфизм проявлен». В приведенной фразе утверждается мысль, что не следует преувеличивать роль изоморфизма даже для элементов одной группы периодической системы. Экспериментально доказана, например, несмесимость монацита $CegPO_4$ и ксенотима $YgPO_4$. Наиболее часто скандия много в тех минералах, где замещаемые им катионы

находятся в шестерной координации. В Ceg-минералах, например в бастнезите ($CeCO_3F$), иттрий и скандий отмечаются редко.

Пока не разработаны геохимические критерии, позволяющие предсказать наличие скандия в тех или иных образованиях. Даже минералы иттрия и лантанидов далеко не всегда содержат в себе скандий или ассоциируют с его минералами.

Приводимые в литературе данные о скандии в разных породах, рудах и минералах, особенно при содержаниях >0,01%, требуют уточнения.

Искусственно получены аналог берилла, отвечающий бацциту по составу, аналог пироксена – $CaScAlSiO_6$ и другие. Размер ячейки и значения параметров $ScPO_4$ весьма близки к аналогичным величинам циркона – $ZrSiO_4$. Возможно, последний и заключает в себе претулит по принципу эндокриптии (маскировки), а не в результате замещения ZrSi на ScP. Известен и циркон с повышенным содержанием иттрия и фосфора. Брутто-формулу $YZr_3PSi_3O_{16}$ можно разложить на $3ZrSiO_4$ и YPO_4, то есть опять-таки смесь двух минералов. В природе известен иттрофлюорит – $CaYF_5$, в котором наряду с лантанидами может присутствовать и скандий. Е.И.Семенов для CaF_2 приводит следующие замещения: 2R – 3Ca; RNa – 2Ca; RF – Ca; RO – CaF; даже при одинаковом R каждая из разновидностей обладает индивидуальными свойствами, подчеркивает этот автор.

В табл. 3.2 даются, по Л.Ф.Борисенко (1989), максимальные содержания скандия в широко распространенных минералах, наиболее важных для изучения геохимии этого редкого металла в гипергенных процессах.

Сразу отметим, что приведенные цифры являются всего лишь ориентировочными; они несут в себе случайную информацию по небольшому количеству анализов того или иного минерала. «Содержание» в большинстве случаев отражает, по нашему мнению, не изоморфное вхождение Sc в решетку минерала-хозяина, а включение его собственного минерала или поверхностную сорбцию.

В рутиле, ильмените и цирконе (51 проба каждого) из россыпного Обуховского месторождения в Центральном Казахстане определены в спектральной лаборатории Севказгеологии следующие содержания скандия: 105, 75 и 145 г/т соответственно. По Л.Ф.Борисенко, в ильмените из россыпей по кислым породам 50 и меньше г/т скандия; в 2-3 раза его больше в ильмените из основных пород. Причина, таким образом, не в изоморфной емкости акцессорных и породообразующих минералов, а в составе магмы и условиях ее раскристаллизации. Изучению парагенезиса минералов основных и редких элементов уделяется недостаточное внимание. Сравнительно недавно даже такой широко распространенный в природе минерал, как маггемит, считался редким, детальная характеристика его не приводилась, а вопросы генезиса и сейчас трактуются неоднозначно. Ведутся споры и о трансформации минералов свободного глинозема. В бокситах наблюдаются гиббсит с бемитом, бемит с диаспором, гиббсит с корундом и один гиббсит. Не менее запутанной выглядит и ассоциация железистых минералов – от шамозита до магнетита. Что касается минералогии редких элементов в корах выветривания и связанных с ними рудах, то исследования только начинаются. Гипотеза изоморфизма преодолевается многими авторами медленно, так как удобна для «быстрого употребления».

Возможность замещения скандием иттрия и Ln-элементов не вызывает сомнений, но и в этих случаях нельзя увлекаться преувеличениями. Е.И.Семенов выделяет следующий ряд минералов: селективно скандиевые (гранат, амфибол, клинопироксен), Sc-Y, Sc-Ln (Ybg в тортвейтите) и Sc-Y-Ln; аналогичная ситуация для иттрия – в значительных количествах он может присутствовать в Ln-минералах, но может и отсутствовать. «По-видимому, наиболее четко Y коррелирует лишь с промежуточными Ln аналогичного радиуса (Tb, Dy, Ho)... Возможность широких колебаний состава R характерна для минералов (эвдиалита, апатита и др.), в которых небольшие количества R замещают одновременно крупные и мелкие ионы, находящиеся в разных струк-

турных положениях, или ионы промежуточного размера (Ca) в промежуточной координации (7-8). В селективных LaCe минералах (флоренсит, ольгит) Ln находятся в максимальной координации (10-12), где замещают и ассоциируют с крупными ионами Sr, Ba, K.

Таблица 3.2

Скандий в оксидах, гидроксидах, фосфатах и силикатах, вес.%*

Минерал	Sc	Минерал	Sc
Гиббсит	0,0065	Крандаллит	0,5215
Бемит	0,0100	Оливин	0,0150
Диаспор	0,0035	Циркон	0,2610
Гематит	0,1045	Циртолит	0,0650
Магнетит	0,0020	Торит	0,0325
Титаномагнетит	0,0045	Гранат	0,3910
Анатаз	0,0105	Титанит	0,1435
Рутил	0,0065	Гадолинит	0,0650
Ильменит	0,0980	Эпидот	0,0065
Перовскит	0,0130	Ортит, иттроортит	0,5215
Касситерит	0,1305	Эвдиалит	0,0130
Баделит	0,0980	Турмалин	0,3260
Биксбиит	0,2345	Гельвин	0,0650
Псиломелан	0,0035	Авгит	0,0250
Криптомелан	0,0020	Эгирин	0,6520
Торианит	0,3000	Гиперстен	0,0065
Уранинит, давидит	0,1955	Роговая обманка	0,0195
Браннерит	0,1305	Флогопит	0,0035
Фергусонит	0,0130	Биотит	0,1565
Эвксенит	0,0650	Мусковит	0,3910
Бетафит	0,0325	Лепидолит	0,0050
Пирохлор	0,0050	Цинвалдит	0,0325
Монацит	0,2085	Хлорит, серпентин	0,0065
Черчит	0,0650	Каолинит	0,0050
Рабдофанит	0,0130	Галлуазит	0,0020
Фторапатит	0,0130	Монтморриллонит	0,00065
Варисцит	0,0650	Плагиоклаз	0,0002
Вивианит	0,0080	Нефелин	<0,0001

*Содержания Sc_2O_3 пересчитаны на Sc с округлением в четвертом знаке.

Для селективных Sc, Y и Yb минералов характерно нахождение в низкой координации и замещение мелких ионов Zr, Hf, Fe, Mn». Там, где есть Y и Ln, может быть и скандий, но в каждом случае обязательно аналитическое подтверждение. Число собственных минералов скандия пока невелико. Не сомневаемся, что с развитием техники исследований будут сделаны многочисленные открытия.

Содержание скандия в горных породах (г/т) следующее (Борисенко, 1989): ультраосновные – 9,9; основные – 37; средние – 15,5; кислые – 6,3; щелочные – 4,8; метаморфические – 20,1 и осадочные – 8,2. С учетом распространенности для плутонических пород вычислено среднее содержание скандия 9,2 г/т, для эффузивных – 20,9 г/т и в целом для магматических пород – 14,8 г/т. На основании полученных цифр выведен кларк скандия для континентальной земной коры – 16,6 г/т. Принята такая распространенность пород (%): магматические – 50, метаморфические – 43 и осадочные – 7. Более ранние данные других исследователей не будем обсуждать. Укажем только, что цифры Л.Ф.Борисенко близки к таковым T.Shimizu (1969) для

горных пород (кроме основных – не 37 г/т, а 25 г/т) и кларку Д.Шоу (15 г/т) в работе 1954 года.

На основе цифр Борисенко по скандию и А.А.Беуса (1981) по алюминию параэлементное отношение в виде $Sc \cdot 10^4/Al$ равно: для магматических пород 1,88 (14,8:7,87), для метаморфических 2,46 (20,1:8,16) и осадочных – 1,52 (8,2:5,40) и в целом для кларка континентальной коры – 2,12 (16,6:7,82). В будущем, после дополнительного накопления аналитического материала, возможно изменение средних содержаний скандия: в магматических и осадочных породах повышено до 17,5 и 12,0 г/т соответственно, а в метаморфических понижено до 16,3 г/т.

Для перехода к корам выветривания и бокситам воспользуемся данными по алюминию в разных типах горных пород, которые приводят К.Турекьян и К.Ведеполь (1961), и пересчитаем эти данные на продукты с содержанием алюминия от 10 до 30% (в интервале по Al_2O_3 от 20 до 60%). Одновременно вычислим Sc/Al отношение. Полученные цифры (табл. 3.3) отвечают теоретически широкой гамме продуктов – от глинистых кор выветривания до бокситов высокого качества. Как будет показано ниже, они достаточно близки к реальным содержаниям скандия: от 10 до 100 г/т при допущении, что в процессе выветривания Al и Sc накапливаются параллельно. Понятно, что цифры этой таблицы отражают усредненное содержание этих элементов в главных типах горных пород.

Таблица 3.3

Содержания скандия и алюминия в горных породах и содержания скандия в глинисто-бокситовых продуктах, рассчитанные теоретически (вес. %)

Породы			Глинистые продукты, бокситы					$Sc \cdot 10^4/Al$
			Al_2O_3 (Al)					
Наименование	Al_2O_3 (Al)	$Sc \cdot 10^{-3}$	20 (10,6)	30 (15,9)	40 (21,2)	50 (26,5)	60 (31,7)	
			$Sc \cdot 10^{-3}$					
Ультраосновные	3,78 (2,00)	0,99	5,2	-	-	-	-	4,95
Основные	14,74 (7,80)	2,50*	3,4	5,1	6,8	8,5	10,2	3,20
Средние	15,50 (8,20)	1,55	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	1,89
Кислые	13,61 (7,20)	0,63	0,9	1,4	1,9	-	-	0,87
Сиениты	16,64 (8,80)	0,48	0,6	0,9	1,2	1,4	1,7	0,55

*По T.Shimizu, остальные цифры по Л.Ф.Борисенко.

Что касается отдельных разновидностей в каждом типе, то содержания скандия в них могут отличаться значительно. Борисенко указывает, что концентрация скандия снижается в направлении пироксенит→перидотит→дунит при среднем содержании алюминия в этих породах 2,27%, 2,41% и 0.69% (по Беусу).

В пироксенитах содержится 75 г/т скандия, в верлитах – 52 (3,04% Al), в лерцолитах – 36,6 (2,55%), в гарцбургитах – 7,7 (1,25%) и дунитах – 4,2 (0,45%). Данные по Al взяты нами из «Краткого справочника по геохимии» (1977). Главными носителями скандия выступают моноклинные пироксены. В табл. 3.2 показаны содержания скандия в авгите, диопсиде, эгирине. Минералы этой группы отличаются сложным переменным составом (кроме сподумена), во всех их структурных позициях широко проявлен изоморфизм. Для скандия наиболее подходящие «партнеры» для замещения

– магний, железо, алюминий. В оливине скандия мало (<0,001%), отсюда и в дунитах, на 95% состоящих из этого минерала, также мало скандия (4-5 г/т).

Для основных пород нами принято среднее содержание скандия 25 г/т, хотя Борисенко считает эту цифру заниженной. В габбро, по его оценке, 33,5 г/т Sc и в базальте 32,2. Алюминия в этих породах 9,46 и 8,31% соответственно. Sc/Al отношение на основе приведенных цифр равно 3,54 и 3,87. В анортозитах скандия мало – 4,6 г/т – при исключительно высоком содержании алюминия в них (14,97%) и очень низких содержаниях магния и железа. Отношение Sc/Al равно 0,31, т.е. даже меньше, чем в сиенитах. Несомненно, что носителями скандия в основных породах (интрузивных и эффузивных) являются железо-магнезиальные силикаты – моноклинные пироксены и роговая обманка. Часть скандия в габброидах приходится на ильменит. В нем до 130 г/т Sc, тогда как в оливине до 20 г/т, а в плагиоклазе всего 0,5-1,0 г/т. Анортозиты состоят из плагиоклазов (от андезина до анортита) с незначительной примесью цветных минералов. Именно этим и объясняется ничтожное содержание скандия в них.

В средних породах – диорите и его эффузивном аналоге андезите – содержание скандия на уровне 15 г/т и параэлементное отношение около 1,7 (Al 9%). В даците – эффузивном аналоге гранодиоритов и кварцевых диоритов – скандия (по оценкам разных авторов) заметно больше – 20,4 г/т, а в риодаците скандия 14 г/т. Sc/Al отношение в даците равно 2,37 (Al 8,6%). Носителями скандия в средних породах являются цветные минералы – роговая обманка, биотит, пироксен. Основная масса, представленная плагиоклазами, несет в себе мало скандия.

В средних породах субщелочного ряда (сиенит, трахит и др.) скандия 8-10 г/т. Цветной минерал в сиените представлен в основном амфиболом, а основная масса состоит из щелочных полевых шпатов с примесью олигоклаза и андезина. В трахите, эффузивном аналоге сиенита, в числе цветных минералов чаще биотит и авгит. В трахиандезите, состоящем из плагиоклаза (обычно олигоклаза) и калиевого полевого шпата, в подчиненном количнстве присутствуют диопсид, магнетит, реже нефелин и эгирин. И в этой породе носителями скандия являются цветные минералы. В трахите Sc/Al отношение равно 0,85 (8,0:9,4).

В граните, типичном представителе кислых пород, много кварца (до 25%), полевых шпатов (преимущественно щелочных – около 60%) и 10-15% цветных минералов (биотит, мусковит, роговая обманка и реже пироксен). Для гранитов характерны значительные колебания в соотношении главных породообразующих минералов, как и меняющийся набор цветных минералов в них. Различают биотитовые граниты, двуслюдяные, роговообманковые и др. Типичными акцессориями гранитов являются магнетит, титанит, циркон, апатит, монацит и др. Цветные минералы и акцессорные (в меньшей мере) являются носителями скандия. По оценке разных авторов, содержание скандия в гранитах с кремнеземом больше 70% равно 2,8 г/т и возрастает до 10 г/т при SiO_2 в интервале 60-70%. В гранодиоритах скандия 12 г/т. В них больше цветных минералов (роговая обманка, биотит) и меньше кварца (около 15-20%); из акцессорных чаще всего присутствуют титанит, апатит, магнетит.

В других разностях кислых пород (липариты, обсидианы, щелочные граниты, комендиты и др.) скандия 3,5-6,0 г/т. В биотите и роговой обманке гранитоидов в среднем 60 и 130 г/т Sc соответственно, т.е. эти минералы выступают и концентраторами, и носителями скандия. В биотите гранитоидов из различных регионов содержания скандия разные. В Казахстане, например, где мы изучали коры выветривания и бокситы, в биотите установлен максимум скандия – в среднем около 105 г/т. В гранитоидах США максимум скандия приходится на роговую обманку – до 200 г/т (цифры по скандию, как и выше, приводим по работам Борисенко).

По данным И.В.Глухана и В.И.Серых (Glukhan, Serykh, 1996), содержание интересующих нас компонентов в плутонических и вулканических породах Центрального Казахстана показано в табл. 3.4. Цифры этих авторов по скандию несколько выше

Таблица 3.4

Скандий и основные элементы в плутонических и вулканических породах Центрального Казахстана, вес. % (по Глухану и Серых, 1996)

Компоненты, отношения	Плутонические породы					
	габбро	габбро-сиенит	диорит	Na-монцонит	K-монцонит	нефелиновый сиенит
SiO_2	48,25	49,26	55,29	55,48	54,38	54,59
TiO_2 (Ti)	0,96(0,58)	1,24(0,74)	0,84(0,50)	1,01(0,61)	0,64(0,38)	0,43(0,26)
Al_2O_3 (Al)	16,29(8,62)	17,08(9,04)	16,90(8,94)	16,93(8,96)	16,68(8,82)	20,30(10,74)
$Fe_2O_3^o$	10,14	11,05	8,73	8,37	8,34	5,33
Sc	0,0036	0,0034	0,0024	0,0022	0,0014	0,0002
$Sc \cdot 10^4/Al$	4,18	3,76	2,68	2,46	1,59	0,19
$Sc \cdot 10^3/Ti$	6,21	4,59	4,80	3,61	3,68	0,77
Компоненты, отношения	Вулканические породы					
	базальт	трахи-базальт	андезито-базальт	Na-трахи-андезитовый базальт	андезит	Na-трахи-андезит
SiO_2	50,44	50,01	55,31	55,45	60,27	60,17
TiO_2 (Ti)	1,34(0,80)	1,42(0,85)	0,99(0,59)	1,06(0,64)	0,79(0,47)	0,82(0,49)
Al_2O_3 (Al)	16,10(8,52)	16,08(8,51)	16,56(8,76)	16,64(8,80)	16,25(8,60)	16,34(8,64)
$Fe_2O_3^o$	11,44	11,30	8,79	8,53	7,00	6,80
Sc	0,0032	0,0030	0,0024	0,0022	0,0018	0,0017
$Sc \cdot 10^4/Al$	3,76	3,53	2,74	2,50	2,09	1,97
$Sc \cdot 10^3/Ti$	4,00	3,53	4,07	3,44	3,83	3,47

тех, которые приводит Борисенко для аналогичных пород. Скорее всего, расхождение связано с аналитическими погрешностями.

Как расчетные, так и фактические данные показывают (с учетом возможных материнских пород), что в большей части бокситов мира следует ожидать 40-50 г/т скандия. Величина $Sc \cdot 10^3/Ti$ отношения в таких породах, подходящих по глинозему и кремнезему для образования бокситов, изменяется в пределах 3,5-4,5, кроме габбро и нефелиновых сиенитов. В первых – много скандия, во вторых – очень мало.

Причины образования собственных минералов скандия, о которых говорилось выше, не установлены. В гранитных пегматитах Южной Норвегии скандий находится в тортвейтите, давидите (до 0,05%), магнетите (0,02%), ильмените, колумбите, берилле (в каждом до 0,1%), ильменорутиле (до 0,2%). Кроме перечисленных минералов он присутствует в ортите, цирконе, гадолините, эвксените и др.

В справочнике «Минералы» (т.II, вып. 3) для давидита приводится формула $(Fe^{2+},La,Ce,U)_2(Ti,Fe^{3+})_5O_{12}$. Делается оговорка, что состав его непостоянен; в нем обычно содержатся «многочисленные включения ильменита, гематита, рутила, силикатов и других минералов, образовавшихся одновременно с давидитом, в результате его изменения или при распаде твердого раствора». Предполагается изоморфное замещение $U^{4+}+Fe^{3+} \rightarrow TR^{3+}+Ti^{4+}$. Авторы справочника также признают, что из-за «большого количества мельчайших включений других минералов и невозможности отборки вполне однородного материала данные многочисленных анализов неоднозначны; содержание Si, Al, Ca, а также части Ti и Fe обусловлено наличием примесей; трактовка анализов осложняется и отсутствием данных о степени окисления главных элементов – Fe и U». Замечание в отношении примесей справедливо не только для давидита, но и для других минералов сложного состава (при уровне содержаний компонентов 0,1-0,01% и меньше).

По соотношению нефелина и полевого шпата различают три группы щелочных пород: щелочно-ультраосновные (существенно нефелиновые или нефелин-пироксеновые), щелочные габброиды (нефелин-плагиоклазовые) и нефелин-сиенитовые (нефелин с K-Na-полевыми шпатами). Содержание скандия в породах групп соответственно равно (г/т): 24, 6-12 и 0,5-2. В пироксенитах среди массивов щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова 56 г/т Sc, тогда как в нефелин-пироксеновой породе этих же массивов его в 4 раза меньше. В карбонатитах скандия 1-10 г/т, хотя в них иногда присутствует тортвейтит. Носителями скандия и в щелочных породах являются Fe-Mg-силикаты.

Метаморфические породы наследуют скандий исходных пород. В амфиболитах, эклогитах, некоторых сланцах и гнейсах Sc около 20-80 г/т (эти цифры, возможно, завышены в 1,5-2 раза). При гранитизации содержание скандия, по Борисенко, уменьшается в направлении: сланец основного состава – гнейс – гранитоид. В минералах гнейсов, по этому автору, Sc в гранате 40-80 г/т, в биотите 15-18 г/т, полевом шпате и кварце 0,5-1,0 г/т.

Если в процессе метаморфизма Sc ведет себя в целом инертно, то при образовании грейзенов предполагается вынос его из магматического очага благодаря фтору. Концентрация скандия происходит в вольфрамите (до 0,25%), касситерите (до 0,13%), берилле (до 0,13%) и в слюдах (до 0,05%). В ассоциации с этими минералами находятся топаз и флюорит. Выше мы упоминали иттрофлюорит. В справочнике «Минералы» (т.II, вып. 1) указывается, что «YF_3 и $(Ce,La)F_3$ образуют с CaF_2 смешанные кристаллы, сохраняющие структуру флюорита с незначительно измененными параметрами решетки; в искусственных препаратах максимально возможное содержание YF_3 50%». По этому же принципу вероятно и нахождение скандия в форме ScF_3.

В флюоритах гидротермального происхождения, связанных с породами щелочного ряда, отмечается наибольшая концентрация редких земель. В щелочных гидротермалитах открыт и магбасит (Семенов и др., 1965). Содержание скандия в нем 1,37%; в

ассоциации – флюорит, паризит и барит. Перенос скандия из вмещающих пород в жилы альпийского типа (в них установлен бациит) предполагается в виде карбонатных комплексных соединений.

При образовании кор выветривания, в том числе латеритных, скандий ведет себя инертно и накапливается пропорционально выносу щелочных и щелочноземельных элементов. Предполагаем, что еще до полного разрушения структур цветных минералов (пироксены, амфиболы, слюды и др.) скандий «автономен» в своем существовании. Указание на вынос скандия из элювия до 30-35% от исходного содержания в материнских породах мало обосновано фактическими данными. По мнению Борисенко, скандий, освобождаясь при выветривании из Fe-Mg-силикатов, сорбируется глинистыми минералами и гидроксидами железа в форме Sc^{3+} или по принципу замещения Fe^{3+}. Нигде не говорится, что этот элемент может образовывать собственные минералы типа гидроксидов, фосфатов, фторидов, силикатов. В латеритах и, соответственно, в бокситах возможно образование гидроксида скандия, который и ассоциируется с новообразованными минералами алюминия и железа.

При накоплении в корах выветривания устойчивых акцессорных минералов содержание скандия будет складываться и за счет этих минералов (магнетит, ильменит, рутил, циркон и др.), и за счет освобождения его из Fe-Mg-силикатов.

Глинистые минералы, находящиеся в смеси, диагностируются с большим трудом. Только с развитием рентгеновского метода задача облегчилась, благодаря чему даже в изученных районах стали открываться новые минералы. Так, в коре выветривания амфиболитов, гнейсов и сланцев на Кундыбайском месторождении остаточных титано-магнетитовых руд в Казахстане Е.К.Подпориной (1985) были установлены черчит, неодим-черчит, иттрий-рабдофанит и неодим-бастнезит. Автор подчеркивает, что «все эти минералы обнаружены лишь в коре выветривания и по морфологическим особенностям выделения (ооиды, сфероидальные и натечные образования) и другим признакам имеют гипергенное происхождение».

Химические свойства скандия таковы, что в экзогенных условиях (коры выветривания, глины, бокситы) с неизбежностью должно происходить образование основных солей или гидроксидов его. При наличии в растворах фосфатных ионов может образоваться колбекит, а для иттрия – черчит или смешанное по катионам соединение $(Y,Sc)PO_4 \cdot 2H_2O$. Для тригидроксида скандия характерно быстрое старение до моногидроксида, т.е. связь с гидроксилом относительно слабая, а в случае присутствия в растворах фтор-, карбонат- или фосфат-ионов происходит его полное замещение. В настоящее время для трехвалентных металлов (алюминий, скандий, иттрий) известны многочисленные соединения с ионом PO_4^{3-}. С ионом CO_3^{2-} давно открыт локкаит $Y_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$ и еще раньше – тенгерит $Y_2(CO_3)_3 \cdot 4H_2O$. Семенов (1987) указывает, что оба этих водных карбоната являются продуктами выветривания гадолинита, талинита и других Y-минералов в гранитных пегматитах. Для скандия природные карбонаты еще не открыты, хотя вероятность их существования велика.

Участие близких по свойствам катионов в совместном построении кристаллической решетки – обычное явление в мире минералов. Меньшее внимание уделяется их индивидуальным характеристикам в той или иной среде. Укажем, например, что даже такие близкие по свойствам элементы, как алюминий и галлий, выпадая из растворов, идут дальше разными «дорогами» старения. Для алюминия характерны как тригидроксиды (гиббсит, нордстрандит, байерит), так и моногидроксиды. В бокситах Казахстана наряду с гиббситом присутствует гипергенный корунд (факт долго отрицавшийся). В некоторых месторождениях есть и бемит. Галлий сразу же формирует решетку моногидроксида, аналогичную диаспору (по данным академика И.В.Тананаева с сотрудниками). Для скандия, иттрия и РЗЭ старение гидроксидных форм изучено слабо.

Не следует завышать роль изоморфизма скандия с близкими к нему элементами в экзогенных условиях. Недостаточное изучение генетически связанных с бокситами глинистых пород привело к громадной потере уникальных органогенных глин с высоким содержанием скандия на Аркалыкском месторождении в Казахстане. В этих глинах совершенно нет железа, а практически мономинеральный гиббсит свободен от скандия. Пока не решен вопрос, есть ли изоморфный скандий в каолините, одном из главных минералов в глинистых корах выветривания и постоянном спутнике гидроксидов алюминия в бокситах.

Под бокситами Краснооктябрьского месторождения нами открыты цинковые руды гемиморфит-соконитового типа, ранее неизвестные в Казахстане. В целом минералогия зоны литомаржа на многих латеритных месторождениях изучена крайне слабо. Это же можно сказать и о геохимии гипергенных процессов: отсутствие фактических данных «компенсируется» многочисленными предположениями.

В осадочных породах набор основных и редких элементов сильно разнится. Согласно Турекьяну и Ведеполю, в глинах 13 г/т Sc, в песчаниках и карбонатных породах по 1 г/т и в глубоководных глинах 19 г/т. Содержания Al в перечисленном ряду (%): 8,0; 2,5; 4,2 и 8,4; железа в этих же породах 4,72; 0,98; 0,38 и 6,50%. Параэлементное отношение $Sc \cdot 10^4/Al$ равно 1,63; 0,40; 0,24 и 2,26; для сравнения приводим и цифры по отношению скандия к железу в виде $Sc \cdot 10^4/Fe$: 2,75; 1,02; 2,63 и 2,92. Близкие данные по скандию получены Борисенко (исключая песчаники): в глинах среднее содержание 11,3, в песчаниках 6,8, в известняках 1 и в глубоководных глинах 23,2 г/т. Sc/Al отношение на основе этих цифр и приведенных выше для алюминия следующие: 1,41; 2,72; 0,24 и 2,76. Действительно ли песчаники и глубоководные глины содержат по отношению к алюминию равное количество скандия, предстоит уточнить. По Турекьяну и Ведеполю, картина совсем иная: в глубоководных глинах Sc/Al отношение в 5,65 раза больше, чем в песчаниках.

В осадочных породах, по Борисенко, глинистые минералы и в меньшей степени гидроксиды железа сорбируют и «довольно прочно удерживают Sc^{3+}, обладающий достаточно большим зарядом». В приведенной фразе дань традиционным взглядам. В корах выветривания очень мало свободных ионов типа Al^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+} и т.д. Здесь же повторим свою мысль, что вследствие различий в свойствах редкие элементы, как и основные, имеют полную автономию для образования собственных минералов, которые и находятся в парагенетической связке с новыми минералами алюминия и железа – силикатами, оксидами и гидроксидами (каолинит, гиббсит, гематит, маггемит, гетит, лепидокрокит и др.). Речь не идет о терригенных минералах в корах выветривания и россыпях. В них может находиться и скандий изоморфный, а также в составе микровключений других минералов, в первую очередь иттриевых и редкоземельных. В числе микровключений могут быть и собственные минералы скандия.

Недостаточная чистота терригенных минералов железа, титана, циркония и других приводит к иллюзии о широкой изоморфной емкости их. В одном и том же минерале, но взятом из пород разной основности, содержания скандия могут сильно отличаться (с уменьшением от основных пород к кислым). В ильмените из троктолитов, по Борисенко, скандия в 3 раза больше, чем в ильмените из гранитов. В титаномагнетите из пород дунит-пироксенит-габбровой формации Sc в 10 раз меньше, чем в Fe-Mg-силикатах – диопсиде и роговой обманке (в последних 100-200 г/т Sc). Структура этих минералов более благоприятна для изоморфного вхождения скандия, чем магнетит с мелкими включениями титановых минералов. «Применение электронной микроскопии и более современной световой оптики позволяет в титаномагнетитах, считавшихся гомогенными, выявить закономерную неоднородность (включения ульвешпинели, ильменита и шпинели)» (цитата из справочника «Минералы», т.II, вып. 3).

В скарновых месторождениях магнетита очень высокие содержания скандия установлены в ферримусковите (до 0,40% Sc); много его также в мусковите, берилле,

гельвине. В целом слюдистые минералы в корах выветривания заслуживают внимания как возможное сырье для извлечения скандия. Интерес представляют и накапливающиеся акцессорные минералы: ильменит из пород основного сотава, анатаз или лейкоксен из щелочных пород, монацит и циркон из гранитов. При размыве глинистых кор выветривания эти минералы сохраняются в россыпях.

Таблица 3.5

Сырьевые ресурсы скандия (по Семенову, 2001)

Породы, руды	Минералы	Спутники скандия	Примеры месторождений
Гипербазиты:			
Фоскориты	Баделеит, магнетит, енаит, ковдорскит	Zr, Fe, P	Ковдор
Пироксениты	Титаномагнетит, авгит, диопсид, апатит	Fe, Ti, V, Ca	Качканар
Базиты:			
Альбититы	Давидит, тортвейтит	Yg, U, Na	Бугеярви (С.Норвегия)
Граниты:			
Амазонитовые пегматиты	Тортвейтит, бацдит, иксиолит	Nb	Тордал (Ю.Норвегия)
Циннвалдит-грейзены	Тортвейтит, гадолинит, иттриалит, ураноторит	Y, Be	Кумир (Горный Алтай)
То же	Колбекит, касситерит, вольфрамит	Sn, W	Циннвалд (Германия)
Флюорит-гидротермы	Тортвейтит, магбасит	F	Равалли (Монтана)
Эгиринниты	Sc-V-эгирин, рибекит	Y, U	Желтореченск (Украина)
Карбонатиты:			
Доломитовые	Енаит, тортвейтит, ковдорскит	Fe, P, Mg	Ковдор
Сидеритовые (коры)	Монацит, пандаит, циркон, органика	Nb, R, V, P	Томтор (С.Якутия)
Другие источники:			
Песчаники	Уранинит, флоренсит, органика	U, Y, P, Se, C	Южный Урал
Фосфатный детрит	Франколит, глауконит, пирит	Y, Ceg, U, P	Мангышлак
Сульфиды с пиритом	Браннерит, уранинит, монацит	Yg, U	Блайндривер (Канада)
Фториды	Бастнезит, хуанхит, эшинит, магбасит, тортвейтит	Ceg, Nb, Fe, F	Баянобо (Китай)
Красные шламы глиноземных заводов	Гематит, шамозит	Fe, Al, Ga, Li, Ti, Zr	Средний Урал

Проведенные нами эксперименты показывают, что редкие элементы подгруппы скандия переходят в кислотный раствор без разрушения слюдистых минералов и каолинита, т.е. их нахождение в продуктах коры выветривания уже не кристаллохимическое. В составе собственных минералов поступает значительная часть скандия и в

глубоководные глины, а не сорбируется гидроксидами железа из морской воды, как это предполагает Борисенко. Состав континентальных и морских глин, а также красных глубоководных глин по трем главным компонентам весьма близкий (%) – для первых Al 8,0; Fe 4,72 и Ti 0,46; для вторых – 8,4; 6,5 и 0,46 соответственно и для красных – 9,2; 6,3 и 0,58. Повышение содержания железа в морских глинах по сравнению с континентальными составляет всего 1,8%, а по скандию содержание разнится в 2 раза: 23,2 и 11,3 г/т (цифры Борисенко).

В заключение главы назовем источники, которые можно рассматривать как генетические типы скандиевой минерализации и оруденения – табл. 3.5.

Из приведенной таблицы видно, что сырьевая база скандия достаточно богата и разнообразна. Широкое применение его в промышленности сдерживается дороговизной. Нужны технологические схемы массового получения скандия

Казалось бы, на современном этапе изучения минералов и горных пород содержание скандия в земной коре укладывается в интервал 15-17 г/т (Д.Шоу, Л.Ф.Борисенко). Однако Е.И.Семенов возвращается к цифре С.Р.Тейлора – 22 г/т. По нашему мнению, эта цифра сильно завышена. В свое время В.М.Гольдшмидт предложил считать глинистые сланцы «реперными» для вычисления фоновых содержаний – кларков земной коры. К «сланцевым кларкам», по Е.И.Семенову, близки содержания R в гнейсах и чарнокитах (глубинные метаморфические образования). В последних из Норвегии установлены, по его мнению, примерно кларковые количества (г/т): Sc- 11 (22), Y – 50 (33), Ce – 100 (60), Nd – 70 (28) и Yb – 3 (0,3). Никакой близости с цифрами Тейлора, показанными в скобках, нет. Минералами-носителями R-элементов в этих породах являются ромбические пироксены, апатит, гранаты, а также акцессорные ортит, монацит, ксеноним. В своей работе принимаем содержание Sc в земной коре, вычисленное Л.Ф.Борисенко, - 16,6 г/т.

4. СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ РОССИИ

Сразу обозначим термины, которые принимаются нами. Бокситы – руда на алюминий с содержанием глинозёма не менее 40% и кремнезёма не более 15%. Кремнёвый модуль, как отношение Al_2O_3 к SiO_2, равен в этом случае 2,6. Аллиты – бокситовые породы с Al_2O_3 меньше 40% и величиной модуля до 0,85. При более низком модуле – глинистые породы, не содержащие свободного глинозёма. Там, где позволяют анализы, используем три интервала по Al_2O_3 (в %): 40-50, 50-60 и более 60, а из других компонентов данные по SiO_2, $Fe_2O_3^{общ.}$ и TiO_2.

По скандию в бокситах и смежных с ними породах, в том числе материнских, опираемся только на цифры количественных методов анализа. В 1960-1985 годы по заявкам В.А.Тенякова было выполнено большое количество таких анализов. С разрешения этого автора мы взяли в обработку те из них, которые выполнены в спектральной лаборатории ИМГРЭ в Бронницах. На данные этой лаборатории опирается в своих работах и Л.Ф.Борисенко. Вычисляя ориентировочные запасы скандия в бокситах мира (без СССР), он приводит содержания двух уровней (низкого и высокого) в пределах 20-50 г/т. Более правильно определять интервал от 10 до 100 г/т скандия. Крайние цифры этих уровней довольно редкие; обычно встречаются содержания от 30 до 60 г/т. В работе 1980 года Л.Ф.Борисенко определяет среднее содержание скандия в бокситах СССР (разные районы), равное 39,6 г/т (540 анализов). Всякая средняя цифра без указания месторождений и запасов рудного сырья условна. Тем не менее она полезна, так как служит ориентиром в поисках и выделении редкометалльного сырья.

4.1. Район Курской магнитной аномалии (КМА)

Бокситы КМА являются наглядным примером древних кор выветривания латеритного типа с большими изменениями в содержании основных компонентов. А.П.Никитина (1968) указывает на генетическую связь их с филлитовидными хлорит-серицитовыми сланцами, различая элювиальный и переотложенный (осадочный) типы бокситов. Названные сланцы наряду с железистыми кварцитами и кварцитовидными песчаниками входят в курскую метаморфическую серию пород. Их место в стратиграфии докембрия на территории КМА следующее.

В докембрии выделены два структурных яруса: нижний и верхний, различающиеся по степени метаморфизма. Нижний представлен породами обоянской серии – преимущественно гнейсами; верхний – породами михайловской серии – метабазитами и курской – осадочно-метаморфическими. Между породами этих серий был значительный перерыв в осадконакоплении.

Образования курской серии подразделяются на три свиты – PR_1k_1, PR_1k_2 и PR_1k_3. Средняя свита является железорудной. В свою очередь нижняя курская свита подразделяется на две подсвиты. Нижняя представлена метапесчаниками, а верхняя – филлитовидными сланцами. Мощность последней 20-400 м. В нижнем горизонте этой подсвиты кварц-серицитовые и серицит-биотитовые сланцы с прослоями метаалевролитов. Кварца в этих сланцах 20-30%, а мусковита от 0 до 40%. Среди акцессориев установлены турмалин, циркон, минералы титана и другие. Мощность нижнего горизонта 20-180 м. Верхний горизонт имеет такую же мощность. В его составе преобладают биотитовые и гидрослюдистые филлитовидные сланцы. Кварца в них от 0 до 20%. Содержится тонкорассеянная органика (углистое вещество).

В средней курской свите мощностью 200-500 м преобладают железистые кварциты с прослоями филлитовидных сланцев. Хорошо различаются два типа кварцитов. В первом наблюдается перемежаемость прослойков из магнетита, железной слюдки и кварца (амфиболы и биотит в качестве примеси). Во втором типе – грубополосчатые

безрудные или слаборудные магнетитовые кварциты типа криворожских роговиков. Среди толщи этих кварцитов широко распространены хлорит-серицитовые и хлорит-биотитовые филлиты. В.Н. Клекль и Л.С. Богунова (1976) указывают, что мощность таких филлитов «нередко настолько возрастает, что они становятся главными составляющими горизонта, а роговики среди них встречаются уже в качестве прослоев».

Бокситы приурочены к приповерхностным частям коры выветривания по филлитовидным сланцам средней свиты курской серии. В отдельных разностях сланцев, в частности углисто-серицитовых, очень мало кварца. Обычно с этими сланцами связаны бокситы хорошего качества (Ольховатское и Висловское месторождения). В целом, как пишут упомянутые авторы, железорудная свита в Белгородском районе КМА испытывает фациальные изменения – от железослюдистых кварцитов к магнетитовым, затем к силикатно-магнетитовым и, наконец, к переслаиванию кварцитов со сланцами.

Верхняя курская свита сложена филлитами, алевролитами (и в тех и в других есть органика), известняками и кварцитовидными песчаниками. В основании свиты встречаются конгломераты из галек железистых кварцитов. Общая мощность свиты около 1000 м.

Возраст латеритной коры датируется верхним девоном – нижним карбоном. К этому же периоду времени относится формирование бокситовых месторождений Северного Онежья, Тихвина, Южного Тимана. Накопление глиноземного материала, обязанное процессам выветривания различных пород кристаллического фундамента, было длительным. Оно в целом охватывает время от конца протерозоя до нижнего карбона.

Согласно А.П.Никитиной, по гнейсам образуются следующие профили выветривания: 1) нонтронитовый (по биотитовым породам), 2) монтмориллонитовый (по мусковит-биотитовым) и 3) каолинитовый (по мусковитовым). В каждом профиле выделяются свои зоны: в первом – нонтронит-гидрослюдистая и монтмориллонит-нонтронитовая, во втором – гидрослюдистая и монтмориллонитовая и в третьем – гидрослюдистая и каолинитовая (типа файерклея). Минералы свободного глинозёма в коре выветривания гнейсов отсутствуют.

Итак, изменение основных породообразующих минералов – полевых шпатов, биотита и мусковита – идёт в последовательности: гидрослюда – нонтронит – монтмориллонит - каолинит. Последний - с неупорядоченной структурой. Гидроксиды железа появляются уже на стадии образования гидробиотита. Из акцессорных минералов накапливаются апатит, титанит, ильменит, циркон и другие. Предполагается, что монтмориллонит формируется за счёт плагиоклазов и гидрослюд в щелочной среде, а каолинит – в кислой.

В упрощённом виде формулы основных минералов гнейсов следующие: микроклина - $KAlSi_3O_8$, мусковита – $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$ и биотита – $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$. При гипергенном выветривании калий замещается оксонием, а Fe^{2+} переходит в Fe^{3+}. Брутто-формулы новых соединений будут иметь вид: по микроклину – $Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}3H_2O$, по мусковиту - $3Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$ и биотиту – $2Fe_2O_3{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2{\cdot}5H_2O$. Ближе всего к каолиниту - $Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot}2H_2O$ – стоит новообразованное соединение по мусковиту; в выветрелых же микроклине и биотите отношение глинозёма к кремнезёму равно 1:6. Эти два минерала менее благоприятны для «доводки» до гиббсита - $Al_2O_3{\cdot}3H_2O$. Необходимо только учесть, что кристаллическая решётка биотита из-за наличия в ней двухвалентного железа менее устойчива при выветривании. В результате её разрушения обособятся гидроксиды железа и глинистые минералы группы монтмориллонита. До стадии образования минералов свободного глинозёма скандий, как и галлий, останется, вероятно, в эндокриптной связке с алюминием. И в первичных минералах, и в новых глинистых по ним, структурная позиция этих элементов ближе к алюминию, чем к Fe^{2+} и Mg.

Детально не обсуждая структуры минералов (а для глинистых они недостаточно выяснены), можем отметить, что для полного разрушения силикатов и алюмосиликатов достаточно чистой воды. Диссоциация её идёт со значительным поглощением тепла по схеме: H_2O + 13,5 ккал ⇔ $H^+ + OH^-$. Понятно, что при нагревании степень диссоциации воды увеличивается, т.е. это один из главных факторов, объясняющих быстрое разложение минералов в тропически-влажных районах. В одном литре воды, как установлено простыми расчётами, количество ионов водорода (и гидроксила) составляет внушительную цифру: $6{,}02 \cdot 10^{16}$. "Голый" протон (свободный водородный ион – H^+) в растворе моментально связывается с молекулой воды, образуя оксоний – H_3O^+. Последний гидратируется далее: $H_3O^+ + H_2O = H^+ + (OH_2)_2$. Б.В.Некрасов (1973) указывает на возможность первичной гидратации H^+ не одной, а двумя, тремя или четырьмя молекулами воды: $H_5O_2^+$, $H_7O_3^+$ и $H_9O_4^+$. В общем виде формула может быть записана так: $H_3O^+ \cdot nH_2O$ или $H^+(OH_2)_n$. Более правильным считается координация молекул воды не около водорода оксония, а непосредственно около протона. Одновалентный катион (H^+ или H_3O^+) может замещать щёлочи и щелочные земли и приводить тем самым к исчезновению первичных минералов. Не остаётся свободным и гидроксил. Предполагается его гидратация одной или тремя молекулами воды: $OH^- + H_2O = H_3O_2^-$, $OH^- + 3H_2O = H_7O_4^-$. В коре выветривания маловероятно существование свободных ионов типа Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sc^{3+} и т.д., отсюда схемы изоморфного замещения в виде $Al^{3+} \rightarrow Sc^{3+}$, $Fe^{3+} \rightarrow Sc^{3+}$, $Al^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$, $Fe^{3+} \rightarrow Ga^{3+}$ всего лишь предположения. По мере ослабления связи алюминия с кремнием при выветривании первичных минералов допустимо образование гидроксидов и алюминия и скандия: $Al^{3+} + 3(H_3O_2)^- = Al(OH)_3 + 3H_2O$, $Sc^{3+} + 3(H_3O_2)^- = Sc(OH)_3 + 3H_2O$.

Как показала А.П.Никитина, такие минералы возникают уже на стадии гидробиотита. До определённого времени гидроксиды алюминия, железа, скандия и других элементов будут находиться вместе (парагенетическая связь), а затем, в зависимости от кислотной или щелочной среды, начнут разобщаться. Выше указывалось, что гидроксиды каждого элемента приобретают свою устойчивую форму вплоть до оксидов. Перечислим некоторые из них: гиббсит, бёмит-лепидокрокит – γ-ScOOH, диаспоргётит - α-$HGaO_2$, корунд-гематит. В связке показаны минералы, имеющие однотипные структуры.

В бокситовых месторождениях монтмориллонит, в отличие от каолинита, не фиксируется. Возможное объяснение лежит в менее устойчивой структуре монтмориллонита с «готовыми» слоями гиббсита. Ионы алюминия расположены в одной плоскости, заключённой «между двумя слоями связанных между собой тетраэдров SiO_4, вершины которых обращены внутрь слоя. Центральную часть этой структуры можно рассматривать как слой гиббсита, $Al_2(OH)_6$, в котором два из каждых трёх ионов (OH) замещены атомами кислорода в вершинах псевдогексагональной сетки Si_4O_{10}» (Дир и др., Породообразующие минералы, т.3, 1966).

В числе первых минералов по биотиту называется и лейкоксен. Если титан входит в кристаллическую решётку биотита, то для него из-за большого сродства к кислороду один путь – к образованию анатаза. Нельзя исключать и микровключения собственных минералов титана в биотите и их «лейкоксенизацию» при выветривании. Изменение кварца, даже в состоянии маршаллита, вызывает сомнение, хотя А.П.Никитина и утверждает, что «наблюдались многочисленные случаи разъедания зёрен кварца гидрослюдой и монтмориллонитом» и даже замещение каолинитом. Последний развивается по монтмориллониту, гидрослюдам и плагиоклазам, причём слюды «испытывают более длительный этап стадийного перехода в каолинит, чем плагиоклазы». Щелочная среда, обязанная выветриванию слюд, затрудняет, по А.П.Никитиной, образование каолинита и, наоборот, способствует развитию монтмориллонита.

Отметим два момента. В кислых плагиоклазах отношение Al_2O_3 к SiO_2 равно 1:6, а в основных - оно отвечает каолинитовому – 1:2 (данные для крайних членов). В этом суть более быстрого развития каолинита по основным плагиоклазам – лабрадору, битовниту, анортиту. Не стоит преувеличивать и щёлочность среды за счёт слюд. Основным поставщиком ионов является чистая вода, хотя диссоциация её очень мала. Коры выветривания развиваются в гумидных условиях, т.е. при обилии влаги, и pH среды в пределах 5-9. Изменение же бокситов может происходить в кислых условиях (pH < 5) с дебокситизацией и значительным выносом железа. Каолинит – один из конечных продуктов выветривания. Его распад на составляющие компоненты вероятен только на стадии неупорядоченной структуры. При формировании же совершенной структуры он «очищается» от посторонних ионов и становится весьма устойчивым.

Ионы кремния в каолините окружены тетраэдрическими группами из 4-х кислородных ионов, а ионы алюминия – октаэдрическими группами из шести кислородных и гидроксильных ионов. Вода, следовательно, не входит в структуру минерала. Элементарная ячейка отвечает формуле $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, что согласуется с брутто-формулой в виде окислов: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

В коре выветривания амфиболитов, в их верхней каолинит-охристой зоне, содержатся, по А.П. Никитиной, минералы свободного глинозема (до 5%) – бёмит, в виде мелких рассеянных чечевицеобразных зерен, и гиббсит, в виде гексаэдрических кристалликов, развивающихся по каолиниту. Образование бёмита наблюдалось и по гидрохлориту, заместившему амфибол. Отмечен этот минерал и в прожилках, секущих выветрелую породу. Размер зерен его достигает 0,1 мм. Необычная форма отдельных зерен бёмита, их крупность, а также нахождение в прожилках, свидетельствуют о генезисе минерала, не характерном для кор выветривания.

В доказательство присутствия бёмита и гиббсита в коре выветривания кварц-амфиболитовых сланцев на юге Белгородской области, более древних по возрасту, чем породы курской серии, приводятся химические анализы с суммой больше 100%. В то же время минералогия весьма подробная: аллит сложен бёмитом, гиббситом, каолинитом, гидрослюдами, шамозитом и органическим веществом; в боксите, залегающем выше, тот же набор минералов с указанием, что гиббсита больше, чем бёмита, и добавлением сидерита и пирита. Возникает вопрос о доказательности исследований. При сложном составе продуктов выветривания содержание свободного глинозема вычисляется до десятых долей процента с произвольным выбором свободного и связанного кремнезема и отнесением последнего к широкому спектру минералов.

На территории КМА широко распространены филлитовидные сланцы. В их составе – серицит, кварц, хлорит, биотит, мусковит, углистое вещество, магнетит, железная слюдка. Из акцессорных минералов встречаются турмалин, реже циркон, апатит, рутил. Количество магнетита и железной слюдки (гематита) в среднем 5-10%, достигая в отдельных разновидностях сланцев 40%, что дает право рассматривать их как бедные железные руды. Именно на таких сланцах в юго-западной части КМА развита зона латеритов (элювиальных бокситов). Продукты переотложения таких латеритов представляют делювиально-пролювиальные бокситы и бокситоподобные породы.

По сланцам с большим содержанием магнетита и гематита образуются богатые железные руды с примесью минералов свободного и связанного глинозема (в общем количестве до 15%). Вынос микрозернистого кварца в условиях латеритного выветривания, по А.П.Никитиной, завершается уже к моменту каолинизации породы.

Нас интересуют аспекты латеритного выветривания, приводящего к образованию бокситов. Рассмотрение же вопросов формирования железорудных месторождений КМА не входит в нашу задачу, хотя данные по $Fe_2O_3^o$, в широком диапазоне содержаний (10-80%) приводим в табл. 4.1.1. Эти сведения необходимы для выяснения места скандия в диаде Al-Fe, его кристаллохимической или парагенетической связи с

Таблица 4.1.1

Скандий в бокситах и смежных породах КМА, вес. %

Наименование	Число проб	Компоненты					Отношения		
		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Бокситы:									
Al_2O_3>60	7	4,75	2,52(1,51)	65,59(34,70)	11,70	0,00245	13,81	0,71	1,62
Al_2O_3>50<60	23	7,13	1,94(1,16)	54,12(28,63)	17,36	0,00197	7,59	0,69	1,70
Al_2O_3>40<50	22	6,72	1,77(1,06)	44,52(23,55)	25,81	0,00154	6,63	0,65	1,45
Аллиты: Al_2O_3>30<40									
1) SiO_2<30	14	11,40	1,71(1,03)	34,93(18,48)	31,77	0,00148	3,06	0,80	1,44
2) SiO_2>30<45	20	37,19	1,36(0,82)	32,55(17,22)	15,04	0,00144	0,88	0,84	1,76
Железисто-глинистые породы: Al_2O_3>20<30									
1) SiO_2<20	17	9,90	1,39(0,83)	25,56(13,52)	43,47	0,00123	2,58	0,91	1,48
2) SiO_2>20<30	12	24,70	1,29(0,77)	25,38(13,43)	35,34	0,00124	1,03	0,92	1,61
Кремнисто-глинистая порода: Al_2O_3>10<30									
SiO_2>30	16	47,95	0,88(0,53)	23,31(12,33)	12,92	0,00105	0,49	0,85	1,98
Железная руда:									
1) Fe_2O_3>65 Al_2O_3<10	8	2,43	0,26(0,16)	4,63(2,45)	82,19	<0,0002-0,0007	1,91	-	-
2) Fe_2O_3>50<65 Al_2O_3>10<20	17	7,59	0,82(0,49)	15,83(8,37)	63,60	0,00092	2,09	1,10	1,88

этими элементами. Заметим только, что появлению мощных залежей железистых кварцитов в средне-курской свите нижнего протерозоя могли способствовать два основных фактора – латеритное выветривание более древних ультрабазитов и процессы метаморфизма.

Слаборудные магнетитовые кварциты присутствуют в верхней подсвите нижне-курской свиты – $Pt_1k_1^2$ и даже в обоянской серии пород архея. В протерозойское время латеритное выветривание могло происходить и на породах основного состава (габбро и др.) с высоким содержанием в них Al_2O_3 – около 18%. Образовавшиеся продукты с гиббситом, каолинитом и оксидами железа были размыты и перемешаны с глинистыми породами. Процессы метаморфизма такой смеси привели к образованию филлитовидных сланцев с серицитом, биотитом и хлоритом, и способствовали переходу гиббсита в бёмит.

В палеозойское время филлиты в свою очередь подверглись латеритному выветриванию, что и привело к образованию бёмит-гиббситовых бокситов на территории КМА. А.П.Никитина пишет, что «бокситы в своем развитии приурочиваются к коре выветривания сланцев всех трех свит курской метаморфической серии – нижней (k_1), средней (k_2) и верхней (k_3)». Возможно, что минералогический состав протерозойских сланцев изучен недостаточно глубоко и минералы свободного глинозема в них остались незамеченными.

Из нашей логической схемы, которую приводим в порядке дискуссии и без анализа большого числа литературных источников, следует, что бёмит образовался в протерозойское время, а гиббсит – в палеозойское.

Бокситы и бокситовые породы, как элювиальные, так и переотложенные, распространены на сланцевых полосах, в подошве и кровле железорудных полос, а также на межрудных сланцах, перемежающихся с железистыми кварцитами. Железо в итоге поступало в бокситы при выветривании железистых кварцитов и силикатных минералов. В зависимости от соотношения железистых и глиноземных минералов формировались те или иные типы руд. Из табл. 4.1.1 следует, что содержание скандия в бокситовых породах КМА падает с возрастанием в них железа и практически не обнаруживается в богатых железных рудах (до < 0,0002%). Скандий, следовательно, индифферентен к железу осадочного происхождения и его накопление в бокситах обязано выветриванию силикатных минералов.

Содержание Sc в неизмененных сланцевых породах КМА (кварц-серицитовых, кварц-хлорит-серицитовых и др.) равно, по В.В.Буркову и Е.Г.Чеховских (1976), 13,9 г/т (26 проб), а глинозема, по А.П.Никитиной, 21,54% (5 проб). В приведенных нами данных для кремнисто-глинистых пород (16 проб) цифры по скандию и глинозему близкие (табл. 4.1.1): 10,5 г/т и 23,31%. Подтверждается правильность заключения о сланцевых породах как материнских для бокситов и низкое содержание скандия в них. Детально разобрать поведение скандия в разрезе от материнских пород до бокситов с высоким содержанием Al_2O_3 не представляется возможным. В числе причин следующие: неопределенное соотношение свободного и связанного кремнезема, двоякий характер минералов железа (из одноименных кварцитов и силикатов), очень низкое содержание скандия на фоне довольно сложного минерального состава пород субстрата и др.

Наиболее интенсивное развитие бокситов, с дальнейшим их сохранением, наблюдается у контактов с мощными залежами богатых железных руд. Отсюда понятно влияние последних на вещественный состав бокситов, в том числе по уменьшению в них скандия (аналогично добавлению кварца или кальцита, этих «нейтралов» в части редких элементов). А.П. Никитина отмечает и закономерность в размещении делювиальных бокситов – «среди богатых железных руд на склонах и во впадинах, образованных выступающими гребнями этих руд». В центральных частях межаномальных депрессий присутствуют отложения озёрно-болотных фаций – белые глинистые бок-

ситы и сухарные глины, переслаивающиеся с пластами углей и углистых глин. К большому сожалению, мы не располагаем данными по скандию в таких органогенных продуктах, которые детально изучались нами в бокситовых месторождениях Казахстана. Предвосхищая свои материалы, заметим, что на перенос скандия и его накопление в органогенных глинах с гиббситом влияют гуминовые и фульвовые кислоты, а не вся масса органики за счёт травянистой и древесной растительности.

Многие из авторов, кто занимался изучением латеритного выветривания на КМА, полагают, что из филлитовидных сланцев при формировании бокситов выносился и кремний при разложении кварца. Убедительные доказательства этому не приводятся, кроме ссылок на дисперсность минеральных частиц – размер зёрен кварца, хлорита и серицита не превышает сотых долей миллиметра. Более того, вынос кварца (!), по мнению А.П.Никитиной, происходит уже на стадии каолинизации породы. С геохимической точки зрения не можем представить себе вынос минералов, а не отдельных элементов, которые входят в их состав. Один из лучших специалистов по КМА С.И.Чайкин (1966) указывает, что большая часть известных в районе бокситовых проявлений «связана с б е с к в а р ц е в ы м и и л и с м а л о к в а р ц е в ы м и (разрядка наша) филлитовыми биотит-хлоритовыми и хлорит-серицитовыми сланцами, стратиграфически тяготеющими к контакту с железорудной свитой или встречающихся среди неё в виде тонких пластов». Частое повторение о значительном выносе кремния при разложении кварца в процессе латеритного выветривания материнских пород – не больше чем гипотеза на школьном уровне. Подтверждается известное выражение: правдоподобие – самый большой враг истины.

Накопление свободного глинозема в латеритах при выветривании сланцев не было строго последовательным. Большое значение имели гипергенно-метасоматические и инфильтрационные процессы, особенно в период заболачивания коры выветривания до перекрытия ее морскими осадками нижнего карбона. В период заболачивания развивались углистые и сухарные глины, шамозит, сидерит, глинистые известняки. Для учета влияния на скандий наложенных на латериты восстановительных процессов не хватает фактических данных. Никто из исследователей не анализировал чистые минералы. Выделение их представляет большие технические трудности, не считая образований, обязанных самой природе (конкреции, стяжения и т.д.).

По аналогии с гиббситом из месторождений Казахстана, близким к мономинеральному, можем предположить, что этот же минерал в бокситах КМА не содержит в себе редких элементов. Не будет этих элементов и в производных гиббсита – в бёмите, диаспоре, аутигенном корунде. Посвящая десятки страниц своей монографии шамозиту, А.П.Никитина по существу обошла вопрос о формировании в коре выветривания уникальных, хорошо окристаллизованных зёрен бёмита (до 0,1 мм). Не совсем ясен и генезис гиббсита с его крупными (до 1 мм) и мелкими пластинчатыми кристаллами, реже метаколлоидного. И, наконец, о диаспоре лишь говорится, что встречается этот минерал в виде мелких (до 0,01 мм) волосовидных кристалликов.

Наше мнение на фоне распределения бёмита и гиббсита в бокситах КМА сохраняется. Формирование этих минералов не было синхронным. Гиббсит – типичный инфильтрационный минерал палеозойской коры выветривания, а бёмит обязан метаморфогенным процессам за счет гиббсита протерозойских кор выветривания. Возможно, наша точка зрения неубедительна. Но еще менее убедительно утверждение А.П.Никитиной, что вынос кварца из сланцев «наблюдается уже в нижней части гидрослюдистой зоны. При этом вынос его на этой ранней стадии разложения породы иногда опережает вынос калия. Полное выщелачивание кварца заканчивается в стадию каолинизации». Какими же растворами выщелачивается кварц, и как это происходит (если подобное возможно), А.П.Никитина не объясняет. В логической схеме распределения минералов свободного глинозема также много неясного. Бёмит или гиббсит концентрируются вокруг участков слабо выветрелого сланца (псевдобобо-

вин), а позже «при развитии латеритного процесса псевдобобовины замещались скрытокристаллическим бёмитом или гиббситом, которые затем частично или полностью перекристаллизовывались (Никитина, 1964). Образование зернистого бёмита или еще чаще гиббсита происходило также непосредственно по массе псевдобобовины, минуя скрытокристаллическую стадию. Как метаколлоидный, так и кристаллический бёмит и гиббсит в описываемом нормальном латеритном профиле развивались по гидрослюде, гидрохлориту и каолиниту». Каким образом два совершенно разных глиноземных минерала оказываются вместе на ранней стадии выветривания, неоднократно перекристаллизовываются и, наконец, развиваются по силикатным минералам разной устойчивости? На этот и многие другие вопросы нет ответов.

Для минералов простого состава – оксидов и гидроксидов, формирование которых происходит в зоне гипергенеза, характерно явление автолизии, т.е. самоочищение при кристаллизации. А.П.Никитина подтверждает это: «особенно чётко автолизия проявилась при перекристаллизации метаколлоидного бёмита в крупнозернистый». Анализируя полиминеральные смеси, какими являются бокситовые продукты, многие исследователи относят редкие элементы к изоморфным, «привязывая» их к алюминию или железу. С одной стороны, это дань традиции, с другой – отсутствие точных диагностических методов для определения рассеянных минералов.

Исключительный интерес для геохимии бокситов представляют наложенные процессы, в результате которых бокситы облагораживаются (при выносе железа) или разубоживаются (с развитием каолинита, шамозита, сидерита, кальцита и т.д.). На примере КМА лучше всего разобраны вопросы шамозитизации. Выше говорилось, что шамозит - типичный минерал наложенных гипергенных процессов восстановительного характера. Его формула довольно сложная. В приближенном виде она выглядит так (Бриндли, 1965): $(Fe^{2+},Mg)_{2,3}(Fe^{3+},Al)_{0,7}(Si_{1,4}Al_{0,6})O_5(OH)_4$. Для его образования в латеритной коре необходимо присутствие разновалентных ионов в растворе и в этом случае вхождение большого числа редких элементов в структуру минерала становится вероятным. По нашему мнению, шамозит в бокситах – один из главных концентраторов редких элементов, как и биотит в горных породах. В свою очередь шамозит разлагается, по А.П.Никитиной, с образованием метаколлоидного бёмита либо гиббсита, которые позже перекристаллизовываются.

Для условий образования таких гидроксидов алюминия по широкому спектру минералов не делается различий и это настораживает в принятии выводов А.П.Никитиной, хотя проделана большая исследовательская работа. В кратком виде эти выводы следующие. Бёмит образуется в результате изменения шамозита и алюмосиликатных минералов сланцев. Представлен метаколлоидной и кристаллической формами. Гиббсита по сравнению с бёмитом меньше. Он находится чаще всего в кристаллической форме, меньше – в метаколлоидной. «Кристаллизация его зерен происходит из метаколлоидного вещества бобовин, образовавшихся по алюмосиликатам коры выветривания». В некоторых случаях - более поздний минерал по отношению к бёмиту. Образует вторичные прожилки, инкрустационные структуры обрастания, скопления в порах и трещинах. И, наконец, о диаспоре говорится, что совместное нахождение с шамозитом может свидетельствовать о его развитии в стадию наложенных процессов. Полностью исключается возможность нахождения бёмита в протерозойских сланцах. Наиболее важный аргумент следующий: крупные кристаллы бёмита наблюдаются по зальбандам прожилков инфильтрационного сидерита и шамозита среди богатых руд. Такой же бёмит находится в прожилках, которые секут гальки и цемент в переотложенных осадочных бокситах. Нахождение кристаллического бёмита может быть интерпретировано с позиции образования этого минерала по метаколлоидному гиббситу и никак не противоречит допущению, что в протерозойское время были коры выветривания латеритного характера.

Можно напомнить, что еще недавно в советской литературе отрицалось образование латеритов-бокситов, а в присутствие аутигенного корунда в бокситах многие не верят и сейчас. Генезис бокситов трактовался с позиций хемогенного переноса алюминия, железа, титана и других элементов на десятки и даже сотни километров. Ставятся под сомнение и наши данные о концентрировании галлия в магнитных фракциях, выделенных из бокситов Казахстана. Примеры отрицания или несогласия можно умножить. Для их преодоления необходимы тщательные исследования, в том числе широкая постановка экспериментальных работ.

Образование латеритов-бокситов КМА, по А.П.Никитиной, проходило в течение верхнедевонского и нижнекаменноугольного времени. Начальным этапом считается окислительное латеритное выветривание докембрийских филлитовидных сланцев. Далее следует наложение шамозитизации и сидеритизации на образовавшуюся кору, новый этап окисления и, наконец, новое наложение восстановительных процессов с возвратом к шамозиту и сидериту. «К моменту завершения первого этапа, - пишет А.П.Никитина, - латеритная кора выветривания была в значительной степени сформирована и, несомненно, обладала сиаллитно-аллитным составом». Получается, что в промежуток времени в два миллиарда лет – от нижнего протерозоя до франского яруса девона – сланцевые породы не выветривались с образованием минералов свободного глинозема и сохраняли свой изначальный состав. Подобное трудно допустить. Данные по растворимости бёмита в щелочных условиях (Бенеславский, 1965) показывают, что одна из форм его весьма устойчива. Полностью не разлагается в алюминатно-щелочном растворе даже при 240^{0}С. Не является ли это признаком того, что такой бёмит обязан древнему, а не палеозойскому выветриванию пород? Сама же А.П.Никитина признаёт, что формирование коры выветривания началось в верхнем протерозое (нижний протерозой упорно обходится!). Другое дело, что наиболее развитая и наиболее изученная кора выветривания находится под отложениями визейского яруса. В Белгородском районе на юго-западе КМА мощность ее на сланцах достигает 200 м, а на железистых кварцитах - 300-500 м. Напомним также, что в кровле пород михайловской серии установлены двухслюдяные сланцы, которые рассматриваются как метаморфизованные продукты переотложенной коры выветривания. А в одном из районов КМА установлены среди пород кровли и мусковитовые сланцы с высоким содержанием корунда и рутила. По мнению И.Н.Леоненко и др. (1967), эти сланцы являются переотложенными продуктами докурской коры выветривания латеритного типа. На ряде участков железорудных месторождений породы михайловской серии отсутствуют; на гранито-гнейсовом субстрате архея залегают кварц-мусковитовые сланцы курской серии. Эти сланцы также могут свидетельствовать о допротерозойской коре выветривания.

По многим вопросам, связанным с минералогией бокситов КМА, наша точка зрения изложена. Это та база, на которую будем опираться в дальнейшем при рассмотрении геохимии скандия. У нас нет данных по технологическому изучению бокситов КМА. Можем лишь предположить, что в щелочных условиях растворение шамозита будет относительно небольшим и скандий вместе с этим минералом «уйдет» в красный шлам, в том числе в форме собственного гидроксида. В силу низкого содержания этого металла в рудах КМА ожидаемое содержание его в таких шламах будет не больше 50 г/т, т.е. очень низким.

Большое внимание древним корам выветривания на породах кристаллического фундамента КМА уделяют В.Н.Клекль и Л.С.Богунова (1976). Данные на основе изоволюметрических пересчетов (без химических анализов и объемных весов) рассматриваемых образований (от материнских пород до бокситов с шамозитом) приводятся ими в ряде таблиц (в мг/см^3) и рисунков. Из-за методологических ошибок выводы авторов не могут считаться доказательными. Указанный метод пересчета не применим для кор выветривания с наложенными на них вторичными процессами, не при-

меним в случае, если бокситы не наследуют структуру материнских пород и, наконец, должен опираться на большое число проб в каждом профиле из-за неравномерности самого выветривания. О каком профиле можно говорить, если он искусственно составлен по нескольким скважинам? Но даже по одной скважине (№ 904, табл. 4.1.2) возникают сомнения в трактовке сложного профиля коры выветривания. Наше мнение сводится к следующему. На зону сиаллитов наложены привнесенные продукты аллитной коры выветривания, на них залегают привнесенные бокситы, которые в верхней части разубожены. Во всех продуктах, от сиаллитов и выше по разрезу, содержится много шамозита. Наличие перерывов между отдельными зонами фиксируется по резкому изменению в содержании компонентов. Так, при переходе от аллитов к бокситам содержание SiO_2 уменьшается в 2,23 раза по мощности в 0,4 м, а содержание свободного глинозема увеличивается в 4,4 раза. Никакие цифры В.Н.Клекль и Л.С.Богуновой нами не опущены, хотя из-за малого количества анализов в той или иной зоне они в ряде случаев сильно разнятся. В зоне сиаллитов, например, содержание окисного железа меняется от 46 до 231 мг/см^3, т.е. в 5 раз!

Таким образом, продукты выветривания разных профилей совмещаются в одном, создавая ложную картину непрерывного латеритного профиля. Отсюда и мостик к материнским породам – выветривались до бокситов филлитовидные сланцы без кварца или с его содержанием в 20-35%? Склоняемся к первой версии – в предельном случае до 5% кварца в породах субстрата. Профиль по скважине 1245 также не создает впечатления единого генетического целого, особенно в части аллитов. В кровле их качественные бокситы, а в подошве – гидрослюдисто-каолинитовые глины. Плавного перехода в содержании основных компонентов от аллитов нет ни к тем, ни к другим.

Выше сказано, что изоволюметрический метод пересчета неприменим в случае наложения на кору выветривания вторичных процессов. Тем не менее, В.Н.Клекль и Л.С.Богунова используют этот метод. В результате приходят к ошибочному выводу, что титан, алюминий и железо имеют в коре выветривания по рассмотренным скважинам близкие коэффициенты устойчивости (K_y): в гидрослюдистой зоне они равны соответственно 0,96, 0,92 и 0,90; в каолинит-гидрослюдистой – 1,13, 1,17 и 1,10; в каолинитовой – 1,17, 1,37 и 1,47; в бокситовой – 1,67, 2,05 и 1,94. Получается, что в каолинитовой и бокситовой зонах титан менее устойчив, чем алюминий и железо. Данные по геохимии указанной триады в бокситах, рассеянные в мировой литературе, не подтверждают это – титан самый устойчивый элемент в зоне гипергенеза, а железо сравнительно легко меняет свою валентность и подвижность. Титан, как элемент-свидетель, можно использовать для расчетов привноса-выноса других элементов при изучении элювиальных кор выветривания и связанных с ними полезных ископаемых. По мнению упомянутых авторов, кварц имеет породообразующее значение только на границе с гидрослюдистой зоной. Выше, в интервале не более 0,1-2,0 м, одновременно с усилением дезинтеграции материнской породы до пылевидного состояния кварц выносится почти до полного исчезновения. Никаких объяснений, как это происходит, В.Н.Клекль и Л.С.Богунова не приводят.

В простом профиле коры выветривания сланцев с небольшой мощностью и последовательностью изменения вещественного состава эти авторы выделяют следующие зоны (снизу вверх):

I – гидрослюдистая (с бёмитом и серицитом до 20-50%);

III_1 – каолинитовая (содержание кварца такое же, как и в зоне I);

III – каолинитовая (без кварца, часто с шамозитом);

IV – латеритная с подзонами аллитов (а), бокситов (б) и дебокситизации (в).

По их данным, от зоны I до зоны IVб K_y для титана изменяется с возрастанием от 0,65 до 2,24 и опускается до 1,41 в зоне IVв; для алюминия эта же тенденция в изменении – от 0,73 до 2,88 и 2,50. Сложнее ведет себя железо: K_y равен 0,58 в I зоне,

Таблица 4.1.2

Геологические разрезы по скважинам 904 и 1245 Белгородского района КМА (исходные данные – В.Н.Клекль и Л.С.Богунова, 1976; в нашей интерпретации, содержания компонентов в мг/см^3)

Зона	Глубина от поверхн.; м	Число анализов	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO +CaO	K_2O	CO_2	П.п.п.	Al_2O_3 своб.	SiO_2 в кварце
Скважина 904													
Дебокситизации	0,90	1	364	16,2	412	270	838	40	11	240	420	70	-
Разубоженных бокситов	1,35-4,15	5	266	26	829	119	439	21	3	15	265	574	-
Качественных бокситов	4,85-7,55	4	233	42	973	87	316	30,5	4	5	258	753	-
Аллитов	7,95-10,65	4	520	29	667	58	769	46	17	5	269	172	-
Сиаллитов	11,95- 15,85	4	739	26	656	152	351	46	65	12	226	-	20
Гидрослюдисто-каолинитовая	17,85-25,85	2	783	25	548	186	89	55	119	3,5	146	-	100
Гидрослюдистая	25,85-49,85	4	1179	19	371	65	200	47	68	5	131	-	718
Неизменённых пород*	67,85-79,85	2	1545	22	411	70	143	41	180	61,5	149	-	1035
Скважина 1245													
Качественных бокситов	0,30-1,70	4	189	30	1076	226	318	13	4	4	260	907	-
Аллитов	2,20	1	645	26	732	69	650	53	25	4	260	152	-
Гидрослюдисто-каолинитовая	5,60-17,00	3	723	19	594	257	16	9	92	3	134	-	-
Гидрослюдистая	22,50-202,90	8	1407	18	461	188	8	7	93	2	100	-	831
Неизменённых пород**	203,70-212,40	3	1607	20	555	98	118	65	128	6	116	-	913

* Углисто-кварц-серицит-биотитовые сланцы. * * Кварц-серицит- биотитовые сланцы с порфиробластами магнетита.

максимум 2,65 в зоне аллитов; в бокситах он равен 0,79 и в зоне дебокситизации 0,25. И в этом профиле картина поведения титана искажена.

Наш пересчёт показывает, что содержание TiO_2 возрастает от железисто-глинистых продуктов до высококачественных бокситов с 1,29% до 2,52% или по отношению к содержанию его в кремнисто-глинистых породах субстрата (0,88%) от 1,47 до 2,86 раза. Если же за основу содержаний TiO_2 в неизменённых сланцах КМА взять цифру А.П. Никитиной (0,77%), то получим соответствующее возрастание от 1,68 до 3,27 раза.

Для бокситов КМА разработана литолого-минералогическая классификация, представленная громадным числом разновидностей. Их всего (!) 26. Важно, что они охарактеризованы химическими анализами, вычислено среднее содержание компонентов в вес.%, хотя число анализов не приводится. Мы разделили эти данные на 4 группы по содержанию глинозёма и кремнезёма (табл. 4.1.3). Полученные результаты мало отличаются от тех, которые приведены выше в табл. 4.1.1. Отклонения в содержании TiO_2 составляют 0,2-0,3 абс.%. Этот металл для изучения гипергенных процессов служит таким же ориентиром, как Полярная звезда для мореплавателей. Внимание к нему всех исследователей повышенное.

Таблица 4.1.3

Содержание основных компонентов в бокситах КМА, вес.%
(по В.Н.Клекль и Л.С.Богуновой, 1976)

Наименование	Число разновидностей в обработке	SiO_2	TiO_2(Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Al_2O_3/SiO_2
Бокситы:						
Al_2O_3>60	4	5,18	2,35 (1,41)	69,51 (36,77)	7,76	13,42
Al_2O_3>50<60	9	9,24	1,60 (0,96)	52,70 (27,88)	21,04	5,70
Al_2O_3>40<50	10	10,92	1,35 (0,81)	45,09 (23,85)	24,18	4,13
Бокситы-аллиты:						
SiO_2 >15	3	15,89	1,70 (1,02)	41,40 (21,90)	29,55	2,61

Гидроксиды алюминия представлены в бокситах КМА бёмитом или гиббситом. Смешанные разности встречаются довольно редко. Диаспор в виде примеси (до 5%) установлен в бёмит-шамозитовых разностях. Кремнезём находится преимущественно в шамозите, в меньшей мере – в каолините, а железо, кроме силикатного и оксидного, ещё и в карбонатной форме, в виде вторичного сидерита.

В своей работе А.П.Никитина приводит объёмные веса в г/см^3 для бокситов и смежных с ними пород: уменьшение идёт от неизменённых сланцев (3,0-2,5) к слабо выветрелым (2,5-2,3), а затем к аллитам и бокситам (2,0-1,8). На основе этих сведений проведём ориентировочную расшифровку содержания основных компонентов в неизменённых породах по скв. 904 и 1245. Приняв для сланцев среднюю цифру объёмного веса в 2,75 г/см^3, получаем (%): скв. 904: SiO_2 56,18; TiO_2 0,80; Al_2O_3 14,95; Fe_2O_3 2,55 и FeO 5,20; то же по скв. 1245: 58,44 - 0,73 - 20,18 - 3,56 и 4,29. По объединённому сложному профилю (скв. 1340, 1384 и 1396) соответственно имеем: 52,87 - 0,73 - 18,91 - 3,24 и 4,55. В целом, состав сланцев по содержанию основных окислов близок к бескварцевому диориту (по Дэли): SiO_2 56,77%; TiO_2 0,84; Al_2O_3 16,67; Fe_2O_3 3,16 и FeO 4,40. Из всех многочисленных данных по титану в сланцевых породах КМА можем заключить, что его содержание близко к 0,48% (TiO_2 0,80%) и достаточно хорошо согласуется с цифрой

А.П.Виноградова для осадочных пород (глины и сланцы) – 0,45%, цифрой К.Турекьяна и К.Ведеполя для глин – 0,46% и многих других исследователей. Её можно использовать как базовую при изучении всех элементов в бокситовых породах КМА.

Образование бокситов на территории КМА В.Н. Клекль и Л.С. Богунова относят к визейскому ярусу нижнего карбона. В низинах палеорельефа формировались озёрно-болотные осадки, а на возвышенных – латериты. Элювиальные бокситы приурочены к верхам кор выветривания сланцевых пород кристаллического фундамента. Выветривание таких пород было длительным и протекало в разных тектонических и климатических условиях. Начало ему было положено в рифейское (верхнепротерозойское) время. Интенсивным выносом кремнезёма на ранней стадии возможно были подготовлены благоприятные гидрослюдистые продукты для их последующего преобразования в бокситовые породы. «Менее вероятно, но можно допустить, -пишут упомянутые авторы, - что корообразование началось в верхнеордовикское время, когда территория КМА характеризовалась сочетанием высокого положения поверхности кристаллического фундамента с благоприятными климатическими условиями». Признаётся, таким образом, что вопрос о длительности выветривания является дискуссионным.

В.Н. Клекль и Л.С. Богунова предполагают, что образование богатых железных руд и уникальные процессы выщелачивания кварца можно отнести к верхнему протерозою (рифею) – верхнему ордовику. Развивались как линейные, так и площадные коры выветривания. Эти авторы откровенно признают, что для характеристики продуктов древнего выветривания мало данных, так как денудационные процессы после ордовика срезали верхнюю часть таких кор, а последующие процессы выветривания в девоне и карбоне окончательно изменили облик оставшихся реликтов. Не в этом ли причина того, что многие исследователи не видят сходства в минералообразовании, которое протекало в протерозойских, в палеозойских и более молодых по возрасту корах.

В протерозое, по В.Н.Клекль и Л.С.Богуновой, был не один этап, а два этапа корообразования, разорванных по времени. Первый привёл к дезинтеграции пород кристаллических сланцев и частичному изменению слюдистых минералов, второй, более интенсивный, - к выщелачиванию кварца. На железистых кварцитах в результате второго этапа образовались рыхлые окисные руды, а на сланцах – рыхлые гидрослюдистые продукты выветривания. Впервые на возможность двухстадийного формирования железных руд обратил внимание Н.И. Свитальский ещё в 1933 году. Мы разделяем эту точку зрения, хотя не можем представить себе химические процессы, направленные лишь на выщелачивание кварца. Возможно, после этапа разрыхления сланцевых пород прошла их физическая дифференциация на слюдистую и кварцевую составляющие, т.е. никакого загадочного процесса массового выщелачивания кварца и не было. Подобное разделение допустимо и в нижнем протерозое ещё до сформирования пород средней курской свиты (PK_1k_2).

На территории КМА, по В.Н.Клекль и Л.С.Богуновой, в предвизейское время распространялись продукты двух кор выветривания – древней (верхне-протерозойской) линейно-площадной и более молодой (девонско-турнейской) - площадного характера. Такое наложение разновозрастных продуктов, возможно, и привело к формированию латеритных кор бёмитового и гиббситового состава, реже - к сочетанию этих минералов. Вторичные процессы усложнили минералогию за счет формирования новых генераций каолинита, шамозита, кальцита, сидерита и гидроксидов железа. Позиция диаспора в ряду глиноземных минералов не совсем ясна. Любопытно признание, что в условиях формирования девонско-турнейской коры выветривания кварц, даже тонкозернистый, слабо растворялся и, в значительной мере, накапливался. Так шаг за шагом объективные наблюдения приводят к выводу, что кварц в коре выветривания - инертный компонент, а точка зрения на его массовое растворение ошибочна.

В начале визе на всей территории Русской платформы устанавливается гумидный климат, который и способствует доводке гидрослюдисто-каолинитовых продуктов коры выветривания до латеритов-бокситов. На основе зональности выветривания и минералоги-

ческих типов бокситов КМА В.В.Бурков и Е.Г.Чеховских (1976) изучили закономерности распределения скандия. Данные этих авторов показаны в таблице 4.1.4. В материнских породах - 13-15 г/т скандия; вверх по разрезу его становится больше, с максимумом в зоне бокситов – 30-35 г/т и с понижением в зоне дебокситизации до 21-24 г/т. Что касается коэффициентов устойчивости скандия при выветривании исходных пород, то они вычислены по ошибочной методике, о чем говорилось выше. Вывод же делается в общем правильный – миграционная способность скандия довольно низкая и он аккумулируется глинистой фракцией элювия. В каких формах проходит такая аккумуляция - не установлено. Указывается лишь на связь скандия с акцессорными минералами титана.

Таблица 4.1.4

Содержание скандия в корах выветривания и бокситах КМА, г/т
(по В.В.Буркову и Е.Г.Чеховских, 1976)

Коры выветривания			Бокситы		
Зона	Число проб	Sc	Минералогические разности	Число проб	Sc
IVб	15	36	Бёмитовые	25	27
IVa	27	36	Шамозит-бёмитовые и бёмит-шамозитовые	76	21
I-III	26	16	Карбонатно-бёмитовые	17	23
O*	9	13	Каолинит-бёмитовые	15	19
IVв	3	24	Каолинит-шамозит-бёмитовые	6	23
IVб	16	30	Сидерит-шамозит-бёмитовые	3	25
I-III	28	23	Гиббситовые	21	50
O**	6	15	Шамозит-гиббситовые и гиббсит-шамозитовые	23	26
IVв	6	21			
IVб	7	35	Сидерит-шамозит-гиббситовые	6	20
IVa	9	29	Каолинит-шамозит-гиббситовые и шамозит-каолинит-гиббситовые	17	24
I-III	32	19			
O***	11	14	Гиббсит-бёмитовые	2	43
Примечания: *Сланец углистый кварц-серицит-биотитовый. ** Сланец кварц-серицитовый. *** Сланец глинистый. I-III – гидрослюдисто-каолинитовые зоны; IV^{б} – латеритная с бокситами; IVa – с аллитами; IVв – дебокситизации			В целом:		
			Бокситы элювиальные	295	27
			Аллиты элювиальные	19	25
			Бокситы осадочные	10	35
			Аллиты осадочные	6	17

Подводя итоги своей работы по редким элементам в корах выветривания и бокситах КМА, В.В.Бурков и Е.Г.Чеховских хотят окончательно определиться с формами нахождения таких элементов. Снова высказывается мысль, что в корах «скандий в основном связан с минералами тяжелой фракции (магнетит, титаномагнетит, ильменит и др.), в меньшей степени - со слюдами».

Вся трудность в том, что подобные высказывания, а их много в научной литературе, не поддаются точной расшифровке. Нет сведений о балансе редких элементов в материнских породах. В частности, находится ли скандий в акцессориях в качестве изоморфной примеси или в виде микровключений собственных минералов? Это же относится и к силикатным минералам – пироксенам, амфиболам, слюдам и др. Какова судьба скандия, если он изоморфно находится в гидрослюдах филлитов и покинет их кристаллическую решетку при латеритном выветривании? Основными элементами бокситов являются алюминий и железо. Параллельно с их минералами накапливаются и терригенные: ильменит, циркон, турмалин, титанит и др. На сегодняшний день можно говорить лишь о парагенетической связи алюминия, железа, титана, циркония, скандия, галлия и др. и не пытаться в «приказном порядке» отправлять редкие элементы в кристаллическую решетку минералов свободного глинозема и новообразованных минералов железа, или привязывать сорбционно к этим минералам. Ничего нового не добавляет и утверждение, что в ходе латеритного процесса на территории КМА инертный цирконий и малоподвижный скандий накапливаются в аллитах и бокситах. «Это объясняется, по-видимому, тем, что оба элемента в сланцах связаны преимущественно с устойчивыми минералами тяжелой фракции (циркон, ильменит и др.). Высвобождающаяся при разрушении слюд, лейкоксенизации ильменита, частичном растворении циркона и других процессах часть скандия и циркония сорбируется и прочно фиксируется глинистыми минералами, а также гидроокислами железа и алюминия». Мы отдаем дань глубокого уважения рано ушедшему из жизни В.В.Буркову, прекрасному человеку и геологу, с которым много сотрудничали, но решить трудные задачи геохимии гипергенных процессов ему было не под силу даже в стенах ИМГРЭ.

В бокситах, преобладающих по минеральному составу, 19-27 г/т скандия, по В.В.Буркову и Е.Г.Чеховских. Эти цифры очень близки тем, которые приведены для бокситов в табл. 4.1.1. В гиббсит-бёмитовых и гиббситовых разностях бокситов скандия 43 и 50 г/т. Вероятно, эти содержания завышены, даже с учетом того, что они могут относиться к бокситам высокого качества по глинозему. В элювиальных бокситах и аллитах скандия в среднем 27 г/т (295) и 25 г/т (19) соответственно; в осадочных бокситах и аллитах 35 г/т (10) и 17 г/т (6). В скобках – число анализов. Для осадочных образований это число невелико. Высокие цифры скандия в элювиальных образованиях (40-60 г/т) также получены по малому числу анализов. В работе В.В.Буркова и Е.К.Подпориной (1971) указывается, что вынос скандия из элювия каолиновых кор выветривания не превышает 35% от исходного содержания его в свежих породах. Эту же цифру повторяет и Л.Ф.Борисенко (1989), но уже для кор с кислыми, щелочными, основными и ультраосновными породами в субстрате. По нашему мнению, величина выноса скандия из элювиальных продуктов нуждается в уточнении.

4.2. Тихвинские бокситовые месторождения

Тихвинский бокситоносный район включает в себя несколько десятков месторождений. Он протягивается на 160 км узкой полосой от р.Мсты на юге до Онежского озера на севере. Нами использованы анализы на скандий, выполненные в Бронницкой лаборатории ИМГРЭ, в основном по месторождениям Подсосенскому и Синенскому. Все месторождения приурочены к склонам Кильозерского вала, наиболее высокому участку поверхности девона в районе. Линзовидные осадочные залежи бокситов располагаются в верховьях небольших эрозионных долин девонского палеорельефа. Формировались месторождения в верхнетульское время визейского века нижнего карбона. Девонские отложения с корой выветривания имели небольшое превышение над равнинной частью с развитой эрозионной сетью долинного типа. К притокам таких долин (ложбинам) как раз и приурочены бокситоносные отложения.

Материнскими породами считаются песчано-глинистые отложения верхнего девона. Местами они содержат прослои мергелей. Состав песков в основном кварц-мусковит-

полевошпатовый с примесью кальцита, а глин – гидрослюдисто-каолинитовый. По данным С.Г.Вишнякова (1940, 1963), содержание основных компонентов в таких глинах следующее (средние цифры из 10 анализов, вес.%): SiO_2 44,54; TiO_2 1,45; Al_2O_3 26,80 и $Fe_2O_3^{o}$ 12,67; сумма остальных компонентов, включая потерю при прокаливании, около 15% (табл. 4.2.1). В работе Ф.А.Киреева (1974) имеется латеритный разрез на Максимовском месторождении – от девонской глины через аллит к бокситу (вес.%): SiO_2 39,54 - 29,44 - 15,10; Al_2O_3 38,32 - 44,94 - 52,54; TiO_2 1,16 - 1,47 - 2,20. Легко рассчитать, что на 1-м этапе алюминий и титан накапливаются практически параллельно, тогда как на 2-м этапе, при формировании боксита, происходит значительный вынос алюминия. Наиболее сложный миграционный путь имеет железо, особенно в случаях образования бокситов по глинистым породам. По нашему мнению, скандий кристаллохимически не связан ни с минералами свободного глинозёма, ни с гипергенными минералами железа в форме гематита, сидерита, пирита и других. Однако не отрицаем частичный вынос скандия, алюминия и железа как из первичных продуктов выветривания, так и при эпигенетическом изменении бокситов в местах залегания.

Таблица 4.2.1

Химический состав девонских глин Тихвинского района
(вес.%, по С.Г. Вишнякову, 1940, 1963)

Наименование	Число проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o}$	CaO	MgO	П.п.п.
Глина красная*	1	52,68	0,89	17,57	11,18	2,86	1,71	9,80
Глина пестрая	3	57,31	1,08	22,21	5,84	0,67	0,98	8,44
-«-	1	40,46	1,14	24,71	11,73	6,79	0,37	14,24
Глина красная	2	34,52	1,70	30,33	20,85	0,30	0,15	11,92
Глина пестрая	1	38,40	1,89	33,13	13,40	0,35	0,14	12,13
Глина желтая	1	30,25	1,88	27,10	28,98	0,47	0,14	10,65
-«-	1	42,61	2,11	38,18	2,18	0,27	0,14	14,14
Среднее	10	44,54	1,45	26,80	12,67	1,34	0,57	11,01

*K_2O в этой глине 2,36% и Na_2O 0,53%. В других глинах содержания этих компонентов не приводятся.

В подавляющем большинстве проб содержание FeO ниже 0,5%, а в остальных – до 1%. Что касается окисного железа, то распределение его самое хаотичное. И в девонских глинах и в бокситовых породах можно наблюдать и белые разности, и тёмнобурые с интервалом по Fe_2O_3 от 1-2% до 40-60%. Ни в мусковите, ни в полевых шпатах нет железа. Наличие его обязано, вероятно, биотиту, который довольно быстро разлагается при выветривании, освобождая из своей массы калий, магний, железо, алюминий, кремний, а также большое число примесных элементов, в том числе скандий.

Кремнёвый модуль в бокситах Тихвинского района, равный 3,6, отражает как высокое содержание кремнезёма в них, так и низкое глинозёма. Средний химический состав следующий (из работы Ф.А.Киреева по материалам геологов-разведчиков, вес.%): SiO_2 12,80; TiO_2 2,26; Al_2O_3 44,33; $Fe_2O_3^{o}$ 17,01; CaO 4,65; CO_2 3,65; П.п.п. 18,46. Из приведённых цифр выводится минералогический состав (вес.%): бёмит 30,9; гиббсит 18,0; каолинит 23,0; кальцит 8,3; гематит 17,0 и анатаз (лейкоксен) 2,26; прочие минералы около 0,5%. Из акцессориев установлены турмалин, циркон, дистен.

Бёмит, очевидно, был единственным минералом свободного глинозёма в латеритной коре выветривания. Гиббсит образовался по бёмиту в результате гидратации после накопления латеритного материала в эрозионных ложбинах. Полевые шпаты и гидрослюды служили также основой массового образования каолинита. Вопрос о том, могут ли

по каолиниту развиваться минералы свободного глинозёма, до настоящего времени не решён. Г.В.Бриндли (1965) указывает, что в состав глин наряду с каолинитом часто входит мусковит и интерпретация рефлексов этих минералов в области 1,49-1,55Å требует известной осторожности. Возможно, что гиббсит развивается по иллиту, который принимается за каолинит. Наше замечание связано с тем, что в материалах по Тихвинским месторождениям каолинит реанимируется как один из источников при образовании гидроксидов алюминия.

Бокситовые тела в Тихвинском районе приурочены к верхним и центральным участкам эрозионных долин, прорезающих поверхность континентальной водораздельной зоны. Протяженность рудных тел в пределах 600-2200 м при мощности бокситовых пластов от 1,5 до 15 м. В разрезе наблюдается интересная зональность: сиаллиты-аллиты (внизу) - бокситы (в центре) – аллиты-сиаллиты (вверху). Причины такой последовательности лежат, вероятно, в широком развитии глинистых кор выветривания по сравнению с латеритными, с присущей последним мощной зоной литомаржа.

Бокситы приурочены к сводам довизейских структур, а сухарные глины и угли занимают пониженные участки. В пределах месторождений бокситоносная толща залегает на породах верхнего девона: в южной части района – фаменского возраста, на остальной - франского. Отложения верхнего девона представлены в основном гидрослюдистыми глинами разной окраски с примесью песчано-алевритового материала и карбонатов.

Глины нижнего карбона (пестроцветные), по сравнению с верхнедевонскими, содержат больше железа и алюминия. Мощность таких глин небольшая – до 6 м. Они представляют собой нижнюю часть остаточной, а местами – переотложенной коры выветривания. Обычно бокситовые породы подстилаются пестроцветными глинами на приподнятых участках палеорельефа и углистыми глинами – в пониженных.

Среди бокситов выделяются афанитовые и обломочно-бобовые разности. Первые состоят в основном из тонкодисперсных гиббсита и каолинита, во вторых – много бёмита. В обломках имеются гнёзда и прожилки гиббсита. Такое распределение минералов наводит на мысль, что гиббсит более поздний по сравнению с бёмитом. Окраска бокситов и смежных с ними пород преимущественно бурая, реже фиолетовая, желтовато-белая, серая и чёрная.

В плане геохимии важно, что в верхних аллитах наряду с карбонатами много минерализованных растительных остатков. Выше идут сиаллиты ещё с большим количеством углефицированной растительности. Мощность нижних аллитов и сиаллитов такая же, как и верхних – в пределах 4-5 метров. Органические составляющие глин могут быть накопителями скандия. Известно, что в отдельных разрезах бокситовых пород наблюдается несколько прослоев углистых глин. На Максимовском месторождении бокситовая толща включает пласт углистых сиаллитов. Ниже этого пласта породы имеют бёмит-каолинитовый состав, а сам углистый сиаллит и покровные отложения - гиббсит-каолинитовый. Аналогичный разрез характерен и для Подсосенского месторождения, где имеются огнеупорные глины и связанные с ними постепенным переходом углисто-сажистые образования. Большая аналогия с органогенными глинами на Аркалыкском месторождении в Казахстане.

В многочисленных месторождениях огнеупорных глин Боровичско-Любытинского района, формирование которых относят к нижнетульскому времени, также имеются углистые глины. Ещё в 1952 году в своей прекрасной книге В.В.Гончаров рекомендовал для производства легковесных огнеупоров такие глины. Не исключено, что в них может оказаться много скандия, если они не полностью выработаны.

Отметим ещё один момент. Несмотря на значительные колебания TiO_2 в различных группах глин упомянутого района, средние содержания весьма близкие. Это подтверждает надёжность титана как элемента-свидетеля при геохимических пересчётах и статистически достаточном количестве проб. Конкретные содержания следующие – глины I-ой группы (пластичные, 128 проб, вес.%): SiO_2 50,50; TiO_2 1,69; Al_2O_3 30,19; II-ой группы (полусу-

хари, 44): соответственно 48,77 - 1,68 - 33,91 и III-ей группы (сухари, 77): 53,17 - 1,76 - 31,08. Общее среднее TiO_2 равно 1,71%, а для Al_2O_3 31,12%. Отношения $TiO_2 \cdot 10/Al_2O_3$ в огнеупорных глинах Боровичско-Любытинского района и в бокситах Тихвинских месторождений весьма близкие – 0,55 и 0,51. Эти цифры указывают как на сходство материнских пород в упомянутых районах, так и на идентичность происходивших геологических процессов. Верхнетульское время в климатическом отношении было, вероятно, более благоприятным для развития латеритного выветривания.

В литературе часто встречаются упоминания о ресилификации бокситов. Под этим термином понимают взаимодействие привнесённой грунтовыми водами SiO_2 с Al_2O_3 из диаспора, бёмита или гиббсита. Наиболее реакционноспособным считается последний. Однако механизм силификации не разработан. Не отрицая образование «вторичного» каолинита, допускаем, что повышение SiO_2 в бокситах при эпигенезе связано с выносом алюминия и железа, особенно при воздействии органических кислот. "Вторичный" каолинит встречается редко, отличается совершенной кристаллической структурой и составом, близким к теоретическому.

Говорить о том, что "нижние" аллиты и сиаллиты отличаются от "верхних" по генезису, вряд ли справедливо. И бокситы, и сопутствующие им образования заключают в себе сложную информацию не только о процессах выветривания, но и условиях переноса, накопления и изменения материала в местах захоронения. Не всё ясно в части основных элементов, а тем более редких.

В обобщённом виде результаты по скандию в бокситах Тихвинских месторождений показаны в табл. 4.2.2. Всего использовано 137 проб, отобранных разными геологами и проанализированных по инициативе В.А.Тенякова. В кондиционных бокситах скандия 30-35 г/т, т.е. довольно мало, несмотря на значительные содержания и Al_2O_3 и Fe_2O_3 при среднем SiO_2 около 10%. На это количество SiO_2 в каолините приходится около 8,5% глинозёма. Таким образом, изменение содержания Al_2O_3 в бёмите и гиббсите в пределах 57-36% практически не сказывается на содержании скандия. В аллитах и, тем более, в сиаллитах минералы свободного глинозёма по сравнению с каолинитом в меньшинстве (до полного отсутствия), тем не менее скандия в них 25-30 г/т, лишь немного ниже, чем в бокситах. И только в сиаллитах, на 90% состоящих из каолинита, заметно уменьшение скандия до 22 г/т. В песчано-глинистых породах с преобладанием кварца (SiO_2 81,7%) скандия всего 3,6 г/т.

Выше сказано, что в бокситовых породах Тихвинских месторождений практически всё железо находится в окисной форме – гематите. Этот минерал, по сравнению с каолинитом, бёмитом и гиббситом, менее устойчив, что позволяет железу не только перемещаться по разрезу бокситовых пород, но и выноситься далеко за их пределы. При латеритном выветривании коэффициенты накопления алюминия, железа и скандия близкие. Когда же основные компоненты при эпигенезе бокситовых пород начинают выноситься (железо в большей мере), то вместе с ними частично выносится и скандий. Нет достаточных оснований помещать скандий, как и титан, и цирконий, и ряд других малых элементов в кристаллические решётки гипергенных минералов алюминия и железа. Каждый из элементов обладает своей химической спецификой, образует свои собственные минералы, которые и сосуществуют в бокситах. Высказанные соображения можно подкрепить следующими данными, которые не вошли в сводную таблицу. В ряде проб содержания скандия достаточно высокие и связаны с наличием в них органогенного материала (табл. 4.2.3). Большая разница между потерями при прокаливании и H_2O^+, достигающая 20%, указывает на присутствие $C_{орг}$. Хаотичное изменение отношений скандия к алюминию и титану, при очень низком общем железе, как раз и объясняется независимостью элементов друг от друга, т.е. каждый из них реализует свои возможности в формировании минеральных фаз. Здесь же заметим, что не вся органика причастна к повышенным содержаниям скандия.

На примере Амангельдинских месторождений нами установлено, что определяющая роль принадлежит не древесно-кустарниковой органике, а гумусовой, в которой находятся

Таблица 4.2.2

Скандий в бокситах и смежных с ними породах Тихвинского района (вес. %)

Наименование	Интервал		Число проб	Средние содержания					$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc			
Бокситы	<15	>60	5	7,96	2,74(1,64)	65,42(34,61)	5,87	0,0035	8,22	1,01	2,13
	<15	>50<60	13	9,62	3,13(1,88)	53,15(28,12)	13,29	0,0031	5,52	1,10	1,65
	<15	>40<50	21	10,42	2,58(1,55)	44,68(23,64)	19,23	0,0033	4,29	1,40	2,13
Аллиты	>15<30	>40	24	23,49	2,81(1,69)	48,99(25,92)	6,67	0,0030	2,09	1,16	1,78
	>30<40	>30	24	36,17	2,06(1,24)	35,48(18,77)	9,05	0,0024	0,98	1,33	2,02
Сиаллиты	>30<40	>20<30	13	33,87	1,57(0,94)	27,92(14,77)	20,62	0,0031	0,82	2,10	3,30
	>40<50	>20	17	43,00	2,05(1,23)	35,20(18,62)	4,63	0,0022	0,82	1,18	1,79
Песчано-глинистые породы	>50<70	>15<25	13	59,75	1.32(0,79)	17,72(9,37)	8,72	0,00124	0,30	1,32	1,57
	>70	<15	7	81,70	0,76(0,46)	8,52(4,51)	3,01	0,00036	0,10	0,80	0,78

Таблица 4.2.3

Скандий в органогенных аллитах Тихвинского района, вес. %

(1-5 – Подсосенское месторождение; 6 – Пуповское; 7 – Запольское)

№№ п/п	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO + MgO	Na_2O + K_2O	$S^{o.}$	H_2O^+	П.п.п.	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
1	30,00	1,75(1,05)	30,40(16,08)	1,55	1,70	0,66	0,02	12,06	33,10	0,0064	1,01	3,98	6,10
2	28,40	2,08(1,25)	31,50(16,66)	1,80	1,97	0,36	0,57	Не опр.	33,38	0,0100	1,11	6,00	8,00
3	31,20	1,92(1,15)	32,20(17,03)	1,50	1,44	0,50	0,16	12,70	30,66	0,0280	1,03	16,44	24,35
4	32,60	2,10(1,26)	35,60(18,83)	1,50	1,24	0,64	0,08	14,32	26,12	0,0180	1,09	9,56	14,29
5	35,35	2,55(1,53)	40,30(21,32)	2,35	0,74	0,59	0,04	14,54	18,48	0,0054	1,14	2,53	3,53
6	26,10	2,10(1,26)	39,10(20,68)	1,70	1,50	1,02	0,10	17,08	27,95	0,0150	1,50	7,25	11,90
7	30,20	2,75(1,65)	41,30(21,85)	2,60	0,89	0,54	0,80	15,02	21,32	0,0076	1,37	3,48	4,61

высокомолекулярные гуминовая и фульвовая кислоты. Эти кислоты обладают высокой поглотительной способностью, за счёт своего кислорода удерживают скандий и переносят его при смыве гумуса.

Такая связка возможна лишь в случае, если скандий в коре выветривания или в бокситах представлен своим гидроксидом. Органические кислоты переносят и алюминий, который в органогенных глинах находится преимущественно в конкрециях, размером от мелких орехов до футбольного мяча. Сложены такие конкреции почти мономинеральным гиббситом. В глинах, каолинитовых по составу, нет железа. Все месторождения, в которых бокситы или глины ассоциируются с углефицированным материалом, должны быть опробованы на скандий.

В бокситовых породах и глинах с высоким содержанием Fe_2O_3 содержания скандия в значительной мере зависят от генетической природы таких образований. В латеритах, как упоминалось выше, накопление алюминия, железа и скандия в соответствующих минералах происходит, очевидно, параллельно на фоне выноса щелочей, щелочных земель и кремния. В этом случае отношения Al:Fe, как и Sc:Al и Sc:Fe остаются такими же (или близкими), как и в исходных материнских породах. В дальнейшем, при выносе железа из бокситов, аллитов, сиаллитов или глин, величины отношений будут, естественно, другими. По миграционной способности скандий занимает позицию между алюминием и железом. Гематит, гётит, сидерит и сульфиды содержат минимум скандия. Он сорбционно связан с их поверхностью. Наличие высоких содержаний скандия в красных шламах (до 50-60% Fe_2O_3 при минимуме Al_2O_3) отражает парагенетическую ассоциацию элементов. В таких продуктах много и титана, но сейчас мало кто оспаривает самостоятельные минералы его, диагностика которых из-за незначительных размеров представляет большие трудности. Лейкоксен, на который часто ссылаются, представляет собой в большинстве случаев близкий к рентгеноаморфному анатаз.

Из первичных минералов с алюминием и железом в кристаллической решетке есть основания предполагать сидерофиллит – $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, как одну из разновидностей биотита. В целом для этого минерала характерны значительные колебания состава (вес. %, по А.Г.Бетехтину, 1961): FeO 2,74-27,60; Fe_2O_3 0,13-20,65; Al_2O_3 9,43-31,69. Сочетание двух групп минералов – полевых шпатов и слюд – позволяет говорить о значительных вариациях в содержании алюминия и железа в продуктах латеритного выветривания. Параэлементное отношение в дальнейшем может значительно усложняться, что и подтверждают анализы рудных толщ. Значительная миграция железа в стадию эпигенеза приводит к обогащению или обеднению отдельных участков этим металлом. Ни титан, ни алюминий, ни скандий с такой легкостью не перемещаются и по мере убывания железа постепенно накапливаются.

В бокситах скандия больше, чем в глинах. Объясняется это тем, что скандий и алюминий в бокситах находятся в свободном состоянии, то есть вне связи с кремнеземом и другими элементами. Покажем это на примере изменения мусковита до стадии каолинита и далее до гиббсита и моногидроксидов – бёмита и диаспора. Если условно принять в мусковите 50 г/т скандия, то в соответствии с возрастанием Al_2O_3 в названном ряду (вес. %: 38,5 - 39,5 - 65,4 - 85,0), Sc в каолинитовых глинах будет 51,3 г/т, в гиббситовых бокситах 84,9 г/т, а в бёмитовых или диаспоровых 110,4 г/т. Из этих цифр видно, что в мусковите и каолините содержания скандия равные (50-51,3 г/т), как и Al_2O_3 (38,5-39,5%). Понятно, что выветривание полевых шпатов резко изменит приведенное выше соотношение, в связи с отсутствием в них скандия (2 г/т и меньше). Нет этого элемента и в карбонатах, отсюда разбавление ими бокситового материала не меняет в принципе Sc/Al отношение. В табл. 4.2.4 приводятся содержания скандия в пробах с разным содержанием карбонатов (кальцит, доломит) и окисного железа (FeO очень мало).

Таблица 4.2.4

Скандий в бокситовых породах Тихвинского района, вес. %
(Пробы 1-17 – содержание $Fe_2O_3^{o.} < 20\%$; пробы 18-26 – содержание $Fe_2O_3^{o.} > 20\%$)

№№ п/п	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO + MgO	H_2O^+	П.п.п.	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
1	5,05	2,05(1,23)	37,10(19,63)	1,80	20,24	не опр.	32,88	0,0030	7,35	1,53	2,44
2	2,90	1,37(0,82)	34,50(18,25)	2,60	22,92	16,42	35,23	0,0047	11,90	2,58	5,73
3	7,50	1,52(0,91)	31,30(16,56)	2,80	22,69	15,80	33,53	0,0024	4,17	1,45	2,63
4	3,56	1,31(0,79)	36,60(19,36)	3,45	20,07	17,82	34,84	0,0024	10,28	1,24	3,04
5	2,80	1,35(0,81)	31,80(16,82)	6,70	23,26	не опр.	33,37	0,0020	11,36	1,19	2,47
6	22,60	2,20(1,32)	35,20(18,62)	8,88	9,20	15,08	21,72	0,0039	1,56	2,09	2,95
7	5,50	1,25(0,75)	33,90(17,93)	10,60	17,48	19,16	30,70	0,0021	6,16	1,17	2,80
8	10,85	2,30(1,38)	38,50(20,37)	11,15	10,14	18,86	26,06	0,0030	3,55	1,47	2,17
9	19,50	2,55(1,53)	37,40(19,78)	12,26	6,05	17,34	21,38	0,0018	1,92	0,91	1,18
10	8,80	1,62(0,97)	30,20(15,98)	12,74	17,48	14,88	28,55	0,0046	3,43	2,88	4,74
11	27,80	2,13(1,28)	35,10(17,57)	14,30	3,80	14,22	16,28	0,0021	1,26	1,13	1,64
12	20,85	2,05(1,23)	32,87(17,39)	15,14	8,02	14,98	20,56	0,0026	1,58	1,50	2,11
13	12,00	1,73(1,04)	26,40(13,97)	16,30	17,57	12,34	25,62	0,0033	2,20	2,36	3,17
14	9,45	2,75(1,65)	39,30(20,79)	17,60	5,52	19,82	24,56	0,0023	4,16	1,11	1,39
15	11,40	1,61(0,97)	24,40(12,91)	18,60	17,84	11,66	25,08	0,0033	2,14	2,56	3,40
16	23,45	2,15(1,29)	33,60(17,77)	19,50	4,39	13,38	16,22	0,0030	1,43	1,69	2,33
17	18,65	1,65(0,99)	29,10(15,39)	19,90	10,01	12,44	19,62	0,0027	1,56	1,75	2,73
18	10,84	1,70(1,02)	24,80(13,12)	20,34	17,32	12,20	24,64	0,0022	2,29	1,68	2,16
19	28,65	1,30(0,78)	35,70(18,89)	20,50	1,20	11,04	11,64	0,0035	1,25	1,85	4,49
20	24,85	2,20(1,32)	29,90(15,82)	21,64	5,27	11,92	15,26	0,0026	1,20	1,64	1,97

Продолжение таблицы 4.2.4

№№ п/п	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o}$	CaO + MgO	H_2O^+	П.п.п.	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
21	2,10	2,25(1,35)	39,67(20,98)	23,21	11,31	13,16	21,13	0,0026	18,89	1,24	1,93
22	9,90	1,65(0,99)	24,60(13,01)	24,10	15,14	12,74	23,56	0,0038	2,48	2,92	3,84
23	3,10	2,50(1,50)	37,40(19,78)	28,54	7,78	14,52	20,02	0,0042	12,06	2,12	2,80
24	19,10	1,25(0,75)	31,20(16,50)	29,20	3,73	11,88	14,13	0,0024	1,63	1,45	3,20
25	7,80	2,36(1,42)	30,70(16,24)	33,90	6,11	15,36	18,68	0,0025	3,94	1,54	1,76
26	17,82	1,43(0,86)	24,10(12,75)	38,05	4,49	10,72	13,55	0,0033	1,35	2,59	3,84

Примечание. Содержание $Na_2O + K_2O$ в пробах до 0,25% и только в одной (№19) равно 0,67%; S^{o} до 0,12%.

Таблица 4.2.5

Скандий в продуктах Тихвинского глиноземного завода, вес. %

Наименование	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o}$	MnO	CaO + MgO	$Na_2O + K_2O$	H_2O^+	П.п.п.	Sc
Белый гидрат с фильтра – конечный продукт	-	-	64,00	0,20	0,04	1,75	0,21	33,56	33,94	0,0010
Бледно-оранжевый продукт после первичного обескремнивания	26,10	0,63	26,80	4,15	0,06	10,92	19,88	10,22	10,24	0,0011
Серовато-коричневый продукт после вторичного обескремнивания	2,80		20,40	0,75	0,06	45,63	0,55	19,08	28,93	<0,0002
Красный шлам	16,95	3,35	8,00	21,30	0,11	34,75	4,03	7,18	10,49	0,0033

На содержании скандия в бокситовых породах мало сказывается распределение алюминия в последних по отдельным минералам – гиббситу, бёмиту, каолиниту. Что касается окисного железа, то оно на первых стадиях нейтрально по отношению к скандию. В дальнейшем с выносом железа из тех или иных разрезов может выноситься и скандий. Причина выноса или сохранения зависит от кислотности среды. До pH 4 железо скорее всего мигрирует самостоятельно, а при pH < 4 начинают мигрировать алюминий и скандий. Значительное накопление этого элемента в органогенных глинах означает, что алюминий и скандий выносятся из бокситов при разложении своих гидроксидов, причем кристаллохимического смешения элементов в минералах таких глин не происходит.

Анализы отдельных продуктов с Тихвинского глиноземного завода (табл. 4.2.5) полностью подтверждают независимость скандия, алюминия и железа друг от друга. Гематит и гидроксид скандия в щелочной раствор не переходят и в конечном итоге оказываются в красном шламе. Предстоит доказать, нет ли скандия в бокситах в форме оксида, по аналогии с алюминием в форме корунда.

4.3. Месторождения Среднего Тимана

При рассмотрении бокситов КМА была подробно изложена наша позиция по основным вопросам латеритного выветривания. В дальнейшем очень кратко будем касаться этих вопросов, как и геологии бокситовых месторождений вообще. В первую очередь уделим внимание взаимоотношению скандия с алюминием, железом и титаном, которые в оксидно-гидроксидной форме составляют суть бокситов. Не менее важным является и определение материнских пород, выветривание которых приводит к латеритам или осадочным бокситам.

В стратиграфическом разрезе Среднего Тимана выделяются породы кристаллического фундамента рифея и несогласно залегающие на нём породы осадочного чехла девона, карбона, перми и четвертичного периода. Толща, содержащая бокситы, находится в основании платформенного чехла на породах быстринской свиты рифея и перекрывается эффузивно-осадочными и эффузивными образованиями раннегерцинской трапповой формации. Верхне-Ворыквинское, Вежаю-Ворыквинское и Верхне-Щугорское месторождения расположены в пределах карбонатных пород упомянутой свиты рифея. Бокситы залегают на закарстованной поверхности различных горизонтов этой свиты. В верховьях р.Ворыквы на бокситах залегают нижнефранские терригенные отложения – в основании это каолиновые глины разной окраски, а выше по разрезу – переслаивающиеся глины, алевролиты, аргиллиты, песчаники, мергели и эффузивно-осадочные породы (базальты, диабазы, туфы, туффиты). Отложения средне- и верхнефранского подъярусов развиты на небольших площадях. Они представлены известняками, мергелями, песчаниками, алевролитами и глинами.

На Среднем Тимане известны также бокситы, залегающие на эффузивно-осадочной толще нижнефранского подъяруса. Бокситы обломочно-бобовые, бурой окраски. В кровле их – каолинизированные породы. В подошве – такие же породы, а еще ниже – глинистые породы с примесью эффузивного материала.

Карбонатная быстринская свита рифея приурочена к границе, отделявшей в рифее геосинклиналь от краевого прогиба. Девонские бокситоносные отложения находятся в основании платформенного чехла и знаменуют начало герцинского тектонического цикла. Складчатые формы рифейского фундамента не наследуются чехлом. Четласская антиклиналь представляет собой наиболее крупную структуру района. Именно к ней приурочены бокситовые месторождения: на погружающемся юго-восточном склоне антиклинали. Со средним девоном связывается регрессия моря и интенсивное выветривание пород в условиях тропического климата. Последовавшие

денудационные процессы привели к формированию континентальных обломочных пород. К этому времени были сформированы депрессии в карбонатных породах рифея. Накопление вулканогенно-осадочных пород с излиянием диабазов продолжалось и в нижнем фране, но уже на фоне наступающего с востока моря.

Как пишет В.Н.Демина (1978), материалы которой нами используются, возраст бокситоносной пачки достоверно не установлен: в основании отложения рифея, в кровле – породы эффузивно-осадочного комплекса донижнефранского времени. Возможно, что накопление бокситов продолжалось не только в среднем девоне, но и в более позднее время. Процессы выветривания, в том числе и латеритного, могли происходить и в протерозое и в палеозое, на что указывают разные исследователи. Другое дело, что переотложение глиноземных продуктов обычно не растягивается во времени. Нет единого мнения также по генезису бокситов и вопросу материнских пород. Называются сланцы и базальты рифея, эффузивы основного состава девона и другие. Практически все породы вулканогенно-осадочной толщи изменены выветриванием и наложенными вторичными процессами. Это сильно осложняет их диагностику и выбор эталонов для сравнения по содержанию редких элементов.

Ф.Я.Волочаев и другие (1976) выделяют на Среднем Тимане две фазы вулканизма – ранняя связана с концом среднего девона и началом верхнего, а поздняя относится к кыновскому времени раннего франа. По мнению этих авторов, бокситы в Ворыквинском районе формировались за счет эффузивов и туфов ранней фазы девонского вулканизма. Различают латеритные бокситы и переотложенные осадочные. Убедительные доказательства в пользу бокситов-латеритов in situ не приводятся. В.Н.Демина (1975) справедливо указывает, что отсутствует конкретное минералого-геохимическое описание латеритного профиля выветривания с данными изменения объемного веса и пористости.

История тектонического развития Среднего Тимана достаточно сложная и мало вероятно сохранение латеритов на поднятых рифейских отложениях. По В.Н.Деминой (1978), бокситы залегают на склоне Четласского вала. В основе орографически выраженных валов «лежат блоки фундамента, поднятые на разную высоту и влияющие на образование форм чехла».

Формирование подрудного рельефа связано с карстовыми процессами. Морфология рудных тел линзообразная и пластообразная. В подавляющем числе разрезов в основании подрудного горизонта находятся довольно чистые карбонатные породы (известняки, доломиты), в меньшей мере с примесью глинистого материала. В понижениях и карстовых депрессиях накапливался и сохранился от размыва обломочный бокситовый материал. В бокситоносной толще различают две пачки: нижняя представлена каолинит-гидрослюдистыми глинами, а верхняя – бокситами и аллитами. Большая часть геологов признает осадочный генезис бокситов Среднего Тимана. Мнения же о материнских породах расходятся.

Обработанные нами данные по основным элементам и скандию (табл. 4.3.1) ближе согласуются с точкой зрения В.В.Воронцова и Н.Н.Петровой (1975). Накопление бокситов, по их мнению, шло за счет размыва латеритных кор выветривания по слюдистым сланцам и карбонатно- сланцевым породам рифея. В случае эффузивных пород в субстрате бокситы по ним содержали бы гораздо больше титана, железа и скандия. Трудно допустить, что эти элементы выносились вместе со щелочами и щелочными землями, а алюминий накапливался.

Минеральный состав бокситов установлен, чего нельзя сказать о путях формирования такого состава. Утверждается априорно, что бёмит образуется по шамозиту, каолиниту, плагиоклазам, хлориту и темноцветным минералам. Не ясна и позиция диаспора. Версия о том, что этот минерал мог возникнуть в результате контактового метаморфизма в зонах тектонических нарушений, представляется правдоподобной. В

первооснове продукты выветривания сланцев или близких к ним пород могли содержать гиббсит.

Параэлементное отношение Sc/Al, как и Sc/Ti, меняется мало, тогда как и содержание алюминия и отношение его к кремнию в изученных продуктах различаются значительно (табл. 4.3.1). Это значит, что скандий безразличен к минеральной форме алюминия. Для красных марких бокситов, сходных с аналогичными разностями СУБ-Ра, В.Н.Демина и О.В.Кузьмина (1975) приводят следующий состав (вес.%): бёмит 40-45, гематит 20-30, диаспор, корунд, смешанно-слойные глинистые минералы, гетит (каждый в пределах 5-10%); акцессорные – оксиды титана, циркон, турмалин, апатит, магнетит.

В яшмовидных бокситах (красных, зеленых, пестрых) бёмита и шамозита 55-90%, гематита 0-20% (в зависимости от окраски), диаспора и гётита по 5-10%. Каолинит обнаружен лишь в оолитах. Среди таких бокситов встречаются белые брекчиевидные разности. Основной минерал в них бёмит, остальные в виде примеси – шамозит, гематит, кальцит, оксиды титана. В самых верхних частях залежей под нижнефранскими терригенными породами находятся каолинит-бёмитовые бокситы. В.Н.Демина и О.В.Кузьмина указывают, что каолинит местами преобладает. Он самый поздний из глиноземных минералов – прожилки его секут шамозит и структурные элементы пласта. На светлом фоне таких бокситов хорошо видна их обломочная структура. Гематит и гётит в виде примеси – как остаточные от выноса железа.

В кровле бокситового пласта встречаются глинистые породы (до 0,5 м) бледно-зеленой и кремовой окраски диабазовой структуры, а в подошве (на доломитах рифея) – красные аргиллитовые глины. Последние сложены в основном гематитом, серицитом, каолинитом и хлоритом. Встречаются также глины, содержащие пластовые тела диабазов и брекчии осадочных пород. Глинистые брекчии нередко обогащены окислами марганца. Диабазы в разной степени изменены – кроме основных минералов присутствуют вторичные – К-полевой шпат, магнезиальный хлорит, кальцит, гематит.

В.Н.Демина и О.В.Кузьмина считают, что гематит-бёмитовые бокситы, залегающие в нижних частях пласта, самые ранние образования. Другие разности – производные от них (размыв, переотложение, вторичная минерализация). Мы разделяем точку зрения этих авторов о том, что девонские бокситы Среднего Тимана образовались за счёт выветрелых (латеритизированных) глинистых сланцев рифея благодаря активизации тектонического режима в нижнефранское время. Выше были приведены геохимические данные, которые не согласуются с возможностью образования бокситов этого региона за счёт выветривания основных пород (базальты и их туфы). В табл. 4.3.2 в обобщенном виде показаны многие другие породы района, вскрытые при поисковых работах на бокситы, в том числе рифейские сланцы из зоны дезинтеграции и начального разложения. Именно эти породы по алюминию, железу, титану и скандию ближе всего стоят к бокситам как материнские.

Взяв за основу бокситы со средним модулем 4,76, рассчитаем по коэффициенту накопления титана (3,0) содержания алюминия, железа и скандия. Они равны: Al_2O_3 52,4%, Fe_2O_3 19,3% и Sc 41 г/т. Для бокситов с модулем 9,66 (K_{Ti} = 3,2) соответственно имеем: 55,9%, 20,6% и 43,5 г/т. И, наконец, для лучших по качеству бокситов, из которых вынесена значительная часть железа (K_{Ti} = 3,8): 66,3%, 24,5% и 51,7 г/т. В количественном отношении железо вынесено на 60%, а скандий на 20%, чем и объясняется понижение Sc/Al и Sc/Ti отношений в обелённых бокситах.

В целом связь всех элементов парагенетическая, а не кристаллохимическая. Последняя возможна в первичных минералах и акцессорных. Но так как акцессорных мало, то их роль как носителей скандия незначительна. Из квартета рассматриваемых элементов наиболее подвижным является железо. Уже в самом начале выветривания породы становятся бурыми, т.е. железо рвёт связи со своими "партнёрами" в породооб-.

Таблица 4.3.1

Скандий в бокситах и смежных породах Среднего Тимана (вес.%)

Наименование	Число проб	Компоненты					Отношения		
		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	Fe_2O_3°•	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Бокситы:									
1) Al_2O_3>60	20	4,31	3,65 (2,19)	67,78 (35,86)	9,30	0,00426	15,73	1,19	1,95
2) Al_2O_3>50<60	39	5,66	3,07 (1,84)	54,65 (28,91)	22,01	0,00424	9,66	1,47	2,30
3) Al_2O_3>40<50	55	9,57	2,87 (1,72)	45,51 (24,07)	28,58	0,00362	4,76	1,50	2,10
Аллиты:									
1) Al_2O_3>40<50 SiO_2 >15<30	31	20,92	2,65 (1,59)	44,96 (23,78)	17,27	0,00349	2,15	1,47	2,19
2) Al_2O_3>30<40 SiO_2 <30	52	19,10	2,28 (1,37)	34,96 (18,49)	29,82	0,00278	1,83	1,50	2,03
Глинисто-железистые продукты кор выветривания:									
1) Al_2O_3>30<40 SiO_2>30<45	28	36,83	1,65 (0,99)	33,00 (17,46)	14,14	0,00271	0,90	1,55	2,74
2) Al_2O_3<30 SiO_2 <20	7	17,03	1,55 (0,93)	24,91 (13,18)	45,23	0,00224	1,46	1,70	2,41
3) Al_2O_3>20<30 SiO_2 >20<30	15	25,50	1,57 (0,94)	25,64 (13,56)	31,14	0,00244	1,01	1,80	2,60
4) Al_2O_3>20<30 SiO_2 >30<45	26	36,00	1,78 (1,07)	27,45 (14,52)	18,82	0,00222	0,76	1,53	2,07

разующих минералах и стабилизируется в форме оксидов и гидроксидов (гематит, гётит и др.). Оно нейтрально в отношении тех элементов, которые ещё долго находятся в кристаллохимической связке. Для разделения алюминия и кремния требуются латеритные условия: тёплый климат, обилие влаги и возвышенные участки, обеспечивающие интенсивную промывку для удаления растворимых соединений.

Влияние других факторов менее значимо, в том числе незначительные колебания pH и Eh. На стадии выветривания бокситов (вынос железа, развитие каолинита и шамозита), напротив, будут сказываться и органические кислоты, и условия в местах переотложения латеритного материала. Может ли происходить «доводка» глинистого материала до состава бокситов в разного рода депрессиях? Убедительных доказательств этому нет, хотя предположения высказывались неоднократно.

Генезис минералов свободного глинозёма В.Н.Демина и О.В.Кузьмина, как и многие другие авторы, не рассматривают. Указывается лишь, что диаспор и корунд встречаются в бокситах локально, а бёмит выступает как изначальный минерал латеритного выветривания. По В.А.Дубову (1975), бокситовые залежи Среднего Тимана, как правило, разорваны многочисленными тектоническими нарушениями. С такими нарушениями связано нахождение чёрных бокситов и даже корундитов с высокой магнитной восприимчивостью. Для последних приводится следующий состав (вес.%): SiO_2 3,3; Al_2O_3 55,0; TiO_2 2,75; Fe_2O_3 34,5; FeO 1,65; сумма остальных компонентов 2,25%; связанной воды нет. Если всё закисное железо отнести к магнетиту, то содержание этого минерала будет равно 5,3%. Скорее всего в корундитах присутствует в значительных количествах и маггемит.

Предполагается, что корундиты имеют гнездово-жильную форму залежи. Эти образования, как пишет В.А.Дубов, встречаются за сотни метров от бокситовых залежей, «преимущественно в зоне развития изверженных пород, поэтому трудно объяснить их возникновение только метаморфизмом бокситов». В любом случае, попадание в бокситы диаспора и корунда из таких образований вероятно. В зоне контакта изверженных пород с бокситами проходили интенсивные процессы как метаморфизма, так и метасоматоза. Известные нам анализы корундитов в точности повторяют анализы качественных бокситов, если пересчитать последние на прокалённое вещество. Даже при содержании глинозёма до 70%, но при наличии кремнезёма, оксидов железа, титана и других элементов будет сохраняться уверенность в генетической связи корундитов с бокситами.

Скандий, как и галлий, индифферентен к минеральным формам свободного глинозёма. Труднее проследить за скандием, который находится в глинистых минералах, из-за разнообразных условий их происхождения. И каолинит, и шамозит могут быть наследниками магматогенных минералов (пироксенов, амфиболов, слюд и др.), но могут развиваться и по минералам свободного глинозёма. В этом случае каолинит и шамозит будут отличаться высокой степенью кристаллизации и практически стерильностью по отношению к примесным элементам. Что же касается карбонатов, то они выступают в роли разбавителей и своим присутствием понижают содержания алюминия, кремния, титана, галлия, скандия, циркония и других обычных для бокситов элементов. В бокситах СУБРа такой шамозит обладает своей спецификой, обязанной формированию минерала в морских (лагунных) условиях. Присутствие редких элементов в нём по принципу изоморфизма не исключается.

В конце раздела вернёмся к скандию в бокситах высокого качества. На примере шести проб среднее содержание компонентов следующее (вес.%): SiO_2 2,02 ; TiO_2 4,74; Al_2O_3 74,37; Fe_2O_3 3,97 и Sc 0,0049. По K_{Ti}, равному 5,0, получаем следующие цифры выноса (с округлением): 15% для алюминия, 90% для железа и 30% для скандия. Миграционная способность последнего в два раза выше, чем у алюминия и в три раза меньше, чем у железа. Все элементы, присутствующие в бокситах, обязаны своей химической специфике. По сравнению с материнскими породами одни из них

Таблица 4.3.2

Скандий в коренных породах Среднего Тимана, вскрытых скважинами, вес.%

Наименование	Число проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o\cdot}$	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	Sc	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$
Кремнисто-глинистые сланцы	8	63,19	0,95	17,46	6,45	0,32	2,41	0,18	4,68	0,13	3,93	0,00136	1,47	2,39
Слабо выветрелые сланцы	8	41,31	1,72	28,70	13,58	0,30	1,13	0,19	5,48	0,21	7,21	0,00224	1,48	2,17
Аргиллиты	8	39,66	2,10	25,06	16,52	1,48	1,80	0,05	1,93	0,40	10,39	0,00234	1,70	1,86
Доломиты чистые	2	1,85	0,03	1,10	1,27	29,52	20,06	0,30	0,41	0,06	45,66 (П.п.п.)	0,0002	-	-
Доломиты глинистые	2	19,65	0,37	7,25	5,73	19,83	12,79	0,13	2,29	0,08	31,20 (П.п.п.)	0,0012	3,12	5,45
Карбонатиты по скв. 5146	1	25,96	1,14	18,30	9,33	14,10	10,25	0,11	2,78	9,60	7,82	0,0021	2,17	3,09
	-«-	15,45	0,61	10,39	1,47	35,40	1,78	0,08	3,11	26,30	3,96	0,0013	2,36	3,51
	-«-	26,92	2,70	23,18	19,81	3,28	4,06	0,13	2,68	8,55	9,14	0,0038	3,10	2,35
	-«-	19,76	1,31	24,68	8,28	15,04	4,19	0,12	3,18	14,06	8,10	0,0025	1,91	3,16
Базальты	13	50,07	1,78	14,03	13,63	9,83	6,94	2,03	0,40	0,18	1,41	0,0033	4,45	3,08

вынесены, а другие накопились. Из сделанных нами расчётов следует, что разобщение обычных для бокситов элементов происходит на стадии выноса железа. Алюминий, железо, титан, галлий, скандий, цирконий при образовании латеритных кор выветривания накапливаются параллельно. Нет оснований для утверждения, что редкие металлы входят в основном в кристаллические решётки минералов основных элементов.

В табл. 4.3.3 приводим анализы по скв. 1268 на Вежаю-Ворыквинском месторождении, которой вскрыт, по М.И.Грайзер, Л.Я.Георгиевской и др. (1979), типичный разрез с бокситами латеритного типа по эффузивным породам. По нашему мнению, на зеленовато-красных туфах залегают бокситовые продукты, принесённые со стороны. В своём развитии эти туфы не прошли и начальной стадии изменения. Не приводятся убедительные доказательства сохранности бокситов-латеритов и на сланцах рифея. Визуальное описание разреза по скв. 950 (Восточный участок), на который ссылаются упомянутые авторы, недостаточно для решения спорных вопросов генезиса.

В известняках, по данным многочисленных анализов, скандия меньше 2 г/т; его содержание повышается до 10 г/т при наличии глинистой составляющей. Цифры Л.Ф.Борисенко (1989) на этот счёт справедливы.

В статье О.Иоффе «Дороги нашего будущего» (журнал «Директор», май 2002г.) говорится, что уже сейчас дефицит бокситов для УАЗа и БАЗа заставляет Сибирско-Уральскую алюминиевую компанию (СУАЛ) вкладывать средства в строительство железной дороги на Тиман. В этом регионе имеются месторождения бокситов с запасами 260 млн т. На 2002 г. потребность тиманских бокситов оценивалась в 700 тыс. т, а на 2003 г. – в 1,25 млн т. Одновременно замечается, что «слухи» о бесперспективности СУБРа «сильно преувеличены». По крайней мере ещё 10 лет в Североуральске планируется добывать по 3,3 млн т бокситов.

Общая стратегия развития СУАЛа, говорится дальше в статье, включает создание нового глинозёмно-алюминиевого комплекса в Республике Коми – строительство глинозёмного завода в районе Ухты и алюминиевого завода в Печоре. Не снимается с повестки дня и расширение БАЗа (т.н. проект БАЗ-2 и БАЗ-3). Для производства 3 млн т глинозёма на трёх заводах потребуется, по нашим расчётам, как минимум 7 млн т бокситов. Таким образом, после отработки месторождений СУБРа сырья на Среднем Тимане хватит всего на 30-35 лет. Снова встанет вопрос о дефиците бокситов, о необходимости создания новых рудников и посёлков, если будут открыты новые богатые месторождения с запасами 200-300 млн т. Предварительным условием для осуществления планов является значительное расширение поисково-разведочных работ, что в свою очередь потребует многомиллионного финансирования. Технически возможно довести уровень производства глинозёма на заводах Урала до 2,6-2,9 млн т, на что указывают сотрудники ВАМИ. В этом случае экономическую целесообразность строительства заводов в Республике Коми можно поставить под сомнение.

Бокситы СУБРа, которые перерабатываются на УАЗе и БАЗе по способу Байера, имеют кремневый модуль около 12; в спекательной ветви используются бокситы с модулем в два раза меньше. Именно последний (M_{Si} 5-6) как раз и характерен для наиболее крупного Вежаю-Ворыквинского месторождения на Среднем Тимане. Трудно ожидать, что бокситы двух других месторождений – Верхне-Щугорского и Восточного окажутся лучшими по качеству после окончательной разведки их.

В Вежаю-Ворыквинских бокситах, которые могут быть направлены в гидрохимическую ветвь, Al_2O_3 51-52% и кремнезёма 6,5%; в бокситах для спекательной ветви Al_2O_3 на 3-4% меньше, а кремнезёма – на столько же больше. В случае валовой добычи переработка бокситов может осуществляться по параллельной схеме Байер-спекания.

Таблица 4.3.3

Скандий в бокситах и смежных с ними породах Среднего Тимана
по скв. 1268 (сверху вниз, вес.%)

Наименование	Число проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO
Бокситоподобная порода	4	32,00	2,16	29,97	13,21	5,53	0,13	0,65	4,42
Аллит с шамозитом	2	19,05	2,93	37,50	14,40	10,59	0,18	0,28	2,84
Боксит	4	10,53	3,36	44,75	24,89	3,37	0,14	0,33	1,54
Аллит	2	19,03	2,97	45,40	17,07	1,85	0,08	0,21	1,18
Боксит	1	10,05	2,45	46,60	22,84	1,52	1,75	0,17	2,36
Бокситоподобная порода	2	31,35	1,47	31,50	9,72	7,05	0,43	0,44	5,05
Туфы базальтов	8	45,68	1,73	16,26	8,16	5,30	0,25	0,60	8,64

Продолжение таблицы 4.3.3

Наименование	Число проб	Na_2O	K_2O	P_2O_5	H_2O^+	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Бокситоподобная порода	4	0,07	0,77	0,20	10,60	0,0014	0,94	0,88	1,08
Аллит с шамозитом	2	0,06	0,13	0,23	11,36	0,0021	1,97	1,06	1,19
Боксит	4	0,07	0,09	0,24	10,45	0,0029	4,25	1,23	1,44
Аллит	2	0,05	0,06	0,19	11,61	0,0027	2,39	1,12	1,52
Боксит	1	0,06	0,06	0,37	11,36	0,0030	4,64	1,22	2,04
Бокситоподобная порода	2	0,07	0,84	0,30	11,18	0,0022	1,00	1,32	2,50
Туфы базальтов	8	0,23	5,87	0,19	6,87	0,0024	0,36	2,79	2,31

В бокситах Среднего Тимана основная часть кремнезёма связана с шамозитом. Это значит, что в красном шламе будет содержаться около 20% Al_2O_3 и около 50% Fe_2O_3 °. Содержание шамозита сильно колеблется, что, в свою очередь, потребует тщательного усреднения сырья как на руднике, так и на заводских площадках. Мы не касаемся многих других вопросов качества сырья, которые могут осложнить его технологическую переработку.

Достоинством Вежаю-Ворыквинских бокситов является их бёмитовый состав, малое содержание карбонатов и практически полное отсутствие серы. В целом может быть значительно снижен расход дефицитной каустической соды. За счёт бёмита в бокситах Среднего Тимана содержится максимум 40% свободного глинозёма. Отсюда расход бокситов на 1 т товарного глинозёма составит 2,5-3,0 т. Соответственно на 3 млн т глинозёма потребуется 7,5-9,0 млн т бокситов.

Сотрудники ВАМИ, отмечая значительные колебания вещественного состава бокситов Тимана, выделили по кремневому модулю три группы и подсчитали в каждой из них минеральный состав (табл. 4.3.4). Одновременно установлено, что в условиях стандартного выщелачивания при 230°С шамозит практически не вскрывается. При содержании бёмита от 39 до 47% свободного глинозёма соответственно 33,15-39,95%. В бокситах Тимана имеется и органика, которая, по-существу, мало изучена. Нет и данных о поведении редких и цветных металлов в различных схемах переработки бокситов. На основании табл. 4.3.1 можем сказать, что шламы из бокситов Тимана будут содержать намного меньше скандия, чем шламы из бокситов СУБРа.

Этот наш вывод не согласуется с данными О.А.Коныk и др.(1991). Авторы из Коми НЦ УрО РАН утверждают, что в бокситах изученного ими месторождения Среднего Тимана содержится 73-100 г/т скандия (7 анализов), а в красных шламах (5 анализов) - 80-220 г/т; то же для лантана: 100-200 и 100-450 г/т (табл. 4.3.5). Цифры содержаний, очевидно, завышены на 40-60 отн.%. Коэффициенты накоплений скандия и лантана в красных шламах ($К_н$) значительно расходятся с $К_н$ титана и железа. Известно, что все четыре металла в щелочной раствор процесса Байера не переходят и величины их $К_н$ должны совпадать. Вызывает сомнение и низкий $К_н$ железа в красном шламе пробы № 125. Ошибка в содержании железа по $К_н$ титана составляет около 10 абс.%. В целом интересная работа требует уточнения на более качественном аналитическом уровне.

Таблица 4.3.4

Вещественный состав бокситов Вежаю-Ворыквинского месторождения (вес.%, данные ВАМИ)

Компоненты	Кремневый модуль		
	<5	5-6	>6
Al_2O_3	45	45,2	51,2
SiO_2	12,2	8,4	6,3
FeO	8,6	6,1	3,4
Fe_2O_3	15,3	23,2	22,8
Бёмит	39	42	47
Шамозит	34	24	15
Каолинит	11	8,9	10
Гематит	6,0	16	13
Гётит	9,0	6,0	6,0

Таблица 4.3.5

Содержания титана, железа, скандия и лантана в бокситах (1) и красных шламах (2) по данным О.А.Коныk и др. (1991) для одного из месторождений Среднего Тимана

№№ проб	Ti, %			Fe, %			Sc, г/т			La, г/т		
	1	2	2/1	1	2	2/1	1	2	2/1	1	2	2/1
121	1,71	2,57	1,50	18,45	29,23	1,58	98	140	1,43	110	160	1,45
122	1,68	-*	-	21,22	-	-	84	-	-	200	-	-
123	1,77	-	-	21,38	-	-	84	-	-	140	-	-
124	1,97	3,45	1,75	18,98	32,03	1,69	73	80	1,10	100	100	1,00
125	1,68	3,54	2,11	19,37	29,05	1,50	100	220	2,20	180	360	2,00
126	1,64	3,52	2,15	19,74	38,94	1,97	100	160	1,60	150	320	2,13
13-7406-5	1,57	2,57	1,64	25,06	40,40	1,61	84	170	2,02	160	450	2,81

*- Анализы не приводятся.

4.4. Месторождения Южного Тимана

В этом районе известны Тимшерское, Пузлинское и Кедва-Тобысское месторождения, а также ряд бокситовых залежей, приуроченных к синклинальным структурам. Рассмотрим геологический разрез Тимшерского месторождения, одного из характерных для района и достаточно изученного.

Бокситоносная толща приурочена к основанию терригенных отложений визейского яруса карбона. В её составе выделяются четыре пачки – подбокситовая, бокситовая, угленосная и пестроцветная. Первая состоит преимущественно из кварцевых песчаников, алевролитов и глин. В подошве – фаменские карбонатно-глинистые породы. Бокситоносная пачка также в основном залегает на этих породах. Сложена каолинитовыми глинами, бокситами, реже Al-Fe – оолитами в основании. Максимальная мощность 15 метров. В плане эта пачка в виде узкой прерывистой полосы занимает краевые части депрессий по простиранию юго-западного крыла Тимшерской антиклинали. Угленосная пачка (с размывом или согласно) залегает на бокситоносной и постепенно переходит в лежащую выше пестроцветную. Многие исследователи эти две пачки объединяют в одну – углисто-пестроцветную. Состоит из углистых аргиллитов, иногда с тонкими линзами углей и конкрециями пирита. Мощность её до 12 м. Пестроцветная пачка распространена наиболее широко. Мощность её от 3-4 до 50 м. Залегает на угленосной пачке, бокситоносной или на фаменских известняках. Представлена в основном песчано-глинистыми отложениями. Вверх по разрезу они становятся карбонатными и переходят в морские образования алексинского горизонта, которые сменяются доломитизированными известняками среднего и верхнего карбона.

Палеогеографические условия, благоприятные для образования и накопления бокситов, в кратком обзоре следующие. В фамене значительная часть Южного Тимана была занята морем. К концу фаменского времени территория региона стала подниматься и осушаться. Породы начинают выветриваться. Эти процессы продолжаются в течение турнейского и низов визейского времени.

Латеритная кора выветривания, по В.Н. Деминой (1977), развивалась на карбонатно-глинистых породах фамена. В бобриковское и тульское время западная часть Южного Тимана представляла собой континентальную равнину, расчленённую эро-

зионно-карстовыми впадинами, в которых накапливались осадки бокситоносной толщи.

Рудные тела в форме линз и выклинивающихся пластообразных тел залегают на размытой поверхности фаменских глинистых известняков. По периферии бокситовые залежи замещаются каолинитовыми и слюдистыми (иллитовыми) глинами. На контакте с породами угленосной пачки в бокситах преобладает обломочная структура (свидетельство местного размыва).

Возраст бокситоносной пачки определяется нижнетульским временем. Образованию континентальной терригенной толщи, содержащей бокситы, предшествовал перерыв в осадконакоплении, наиболее значительный от фамена до тульского века визе.

Подрудный рельеф на Тимшерском месторождении представлен эрозионно-карстовыми формами. Преобладают неглубокие депрессии (7–14 м), вытягивающиеся цепочкой параллельно оси Тимшерской антиклинали. Рудовмещающие структуры представлены небольшими по размерам впадинами, а также долинообразными депрессиями. Мощность терригенной толщи в пределах залежей 15-30 м.

На месторождении имеются крупные и мелкие залежи как изометрические, так и сложные, в виде пластов и линз. Максимальная мощность бокситов в центральных частях депрессий до 5 м и более. Уменьшается по направлению к выступам, разделяющим впадины (до полного выклинивания). На отдельных участках в разрезе встречаются два-три пласта бокситов и сопутствующие им комплексы пород. Каждый из комплексов характеризуется следующей закономерностью: в основании – грубообломочные аллиты и бокситы, в средней части – пелитовые бокситы и в верхней – обломочно-бобовые аллиты и каолиновые глины с примесью углефицированной растительности.

По описанию В.Н.Деминой, типичный разрез бокситоносной пачки следующий (снизу вверх): брекчия из обломков аллитов, железных руд, каолинит-гидрослюдистых глин и известняков, каолиновая глина и подрудные аллиты, бокситы и надрудные аллиты. Большая часть разреза пород за счёт углефицированной растительности с пиритом имеет серый цвет. Пёстрая окраска характерна лишь для основания разреза.

Все бокситы Южного Тимана отнесены к классу осадочных; по фациально-генетическому признаку выделяются озёрно-болотные и делювиально-аллювиальные типы бокситов. Первые распространены наиболее широко и являются типичными для Тимшерского месторождения. По минералогическому составу бокситы бёмитовые с большой примесью каолинита. В меньших количествах содержатся пирит, сидерит, кальцит, органика. Форма рудных тел линзовидная и близкая к пластообразной. В ассоциации с бокситами находятся углистые аргиллиты, алевролиты и линзы углей. Ко второму типу бокситов отнесены нижние слои разреза отдельных залежей с характерной бурой и пёстрой окраской, чётко выраженной слоистостью и заметной сортировкой материала по крупности. Эти бокситы имеют каолинит-бёмит-гематитовый состав.

По литологии среди озёрно-болотных бокситов выделяются каменистые разности и глинистые. Окраска их серая до желтовато-белой. С точки зрения закономерностей распределения скандия, по аналогии с бокситами Казахстана, очень важна примесь углефицированной растительности и гумуса в тонкодисперсной массе боксита. Обломочно-бобовый материал в бокситах составляет от 5-15 до 50%. Как для таких образований, так и цемента характерно очень низкое содержание железа, что может свидетельствовать о значительной постгенетической проработке материала с перераспределением скандия по сравнению с первичным латеритным материалом. Бёмит и каолинит в скрытокристаллической форме составляют большую часть структурных

элементов боксита. Кристаллы бёмита (до 0,005 мм и менее) ромбовидной формы присутствуют в трещинках, пустотах, порах.

Как правило, этот минерал находится в тончайшей смеси с дисперсным каолинитом. Последний присутствует также в виде червеобразных кристаллов, что характерно для бокситов Тихвинских месторождений. Под руководством А.К.Гладковского эти месторождения изучались нами совместно с И.Н.Ушатинским в середине 50-х годов. К диагенетическим минералам относятся сульфиды железа – пирит, марказит, мельниковит. Количество их растёт вверх по разрезу бокситов и связано с восстановительной обстановкой болот, особенно на конечном этапе формирования бокситового пласта. Прослои, содержащие много пирита и органики, встречаются редко и имеют небольшую мощность. Более поздними минералами являются кальцит и сидерит. Они тяготеют к наиболее глубоко залегающим частям разреза рудных тел. Высказывается мнение, что процесс кальцитизации бокситов, скорее всего, современный, связанный с дренированием вод через бокситовый пласт.

В.Н.Демина приводит следующее содержание минералов по одной из залежей (среднее, вес.%): бёмит 43, гиббсит 1, каолинит 41, минералы титана 5, пирит, гематит и гётит 4,2, кальцит и сидерит 2,0, циркон, турмалин, гидрослюды и дистен 2,0, обугленный растительный детрит 0,45. Высокая точность подсчета вызывает сомнение. Минеральный состав можно принять как ориентировочный. Из потенциальных носителей скандия, на который указывают многие исследователи, практически отсутствует окисное железо.

Высокие содержания серы (около 2%) и кремнезёма (19,6%) свидетельствуют о низком качестве бокситов. Кремнёвый модуль по средним цифрам для месторождения равен 2,76 (Al_2O_3 54,1%). На площади залежей выделяются изолированные участки бокситов с высоким модулем (приурочены к наиболее мощным и глубоким частям депрессий), участки с низким качеством бокситов, оконтуривающие первые, и безрудные окна между ними.

Делювиально-аллювиальные бокситы тяготеют к участкам развития карстового делювия, представленного обломками известняка, аллитами и каолинитовыми глинами. Отличаются от озёрно-болотных бокситов текстурой, цветом и грубообломочной структурой. В составе обломков, бобовин и оолитов много окисного железа (до 60%) при низком содержании глинозёма (20-25%). Цемент этих бокситов лучше по качеству: кремнезёма в нём до 15% при содержании Al_2O_3 60-65%. Из минералов железа кроме гематита присутствуют пирит и гётит. Al_2O_3 входит в состав бёмита и каолинита. Бокситы этого типа распространены весьма ограниченно и при подсчёте запасов объединяются с озёрно-болотными.

По вопросу генезиса бокситов исследователи расходятся по следующим основным вопросам - источнику глинозёмного материала, форме переноса, этапам формирования. Остановимся лишь на точке зрения В.Н.Дёминой, которая приближается к классически латеритной. На поле глинисто-карбонатных пород фамена формировались эрозионно-карстовые депрессии. Эти же породы на возвышенных участках выветривались до состояния латеритов (в период между фаменом и визе). Последние переотлагались в озёрно-болотных условиях с дальнейшим изменением состава в диагенезе и эпигенезе. Большая роль в преобразовании исходного материала отводится биогенному фактору. Считается, что в депрессии поступал как тонкий терригенный материал, так и растворы. Перенос в растворах возможен, но роль такого материала в формировании минерального баланса мизерная, даже с учётом органоминеральных комплексов.

Для концентрации скандия важно не количество органики, а форма её присутствия. На примере бокситов Аркалыкского месторождения в Казахстане этот вопрос рассматривается нами детально. Образование бёмита В.Н.Демина не комментирует.

Каолинит же, по её мнению, является свидетелем и латеритного выветривания, и синтетическим минералом за счёт глинозёма бокситов и растворённого кремнезёма.

Интересные мысли по влиянию органики на преобразование минерального состава глинистых пород высказывают специалисты Белоруссии. Цитируем по В.Н.Деминой. «Наблюдения над современными болотами (торфяниками) Белоруссии (Лукашев и др., 1971) позволили сделать вывод, что эти болота представляют собой органо-минеральную систему. Живые организмы, а также продукты их распада (ресинтеза), активно взаимодействуют с ионами металлов и оседающими на поверхности болота илистыми взвесями, вовлекая их в биологический круговорот с частичным или полным разрушением кристаллической решётки. В свою очередь глинистые минералы и ионы металлов являются катализаторами многих биохимических реакций». Геохимия редких элементов в таких органо-минеральных системах изучена очень мало.

На Кедва-Тобысском месторождении, близком к границе Южного и Среднего Тимана, наряду с характерными бёмитовыми бокситами встречены и гиббситовые (Верхне-Ухтинская залежь). Рудные тела этого месторождения располагаются в пределах долин небольших равнинных рек, оврагах и старицах. В основании - размытая поверхность нижнефаменских осадочных пород (глинистые известняки с прослоями глин) или их кора выветривания. В кровле бокситов отложения визе – песчано-глинистые породы кварцево-слюдистого состава с примесью каолинита внизу и карбонатов – вверху слоя. Бокситоносные отложения тяготеют к контакту пород девона и карбона. По возрасту они относятся к тульскому веку, как и бокситы Тимшерского месторождения. Рудные тела имеют линзовидную или пластообразную форму.

В разрезе бокситоносной пачки Верхне-Ухтинской залежи мощностью 5-12 м выделяются следующие слои: 1) бобово-обломочные железные руды, 2) каолинитовые и бокситовые глины, 3) бокситы пелитовые и псаммитовые, 4) обелённые бобово-обломочные породы (в отличие от предыдущих пёстроокрашенных). Бокситы Ваповской залежи представлены линзовидными телами с прослоями каолинит-гидрослюдистых глин. Наблюдается чередование гиббситовых и бёмитовых разностей. Каолинитовые и бокситовые глины в кровле этой залежи интенсивно–обелённые, а бобово-обломочные железные руды отсутствуют. Во всех разрезах на площади Кедва-Тобысского месторождения нет угленосной пачки, а бокситоносная перекрывается сразу же терригенной пестроцветной пачкой. В.Н.Демина заключает, что бокситы, железные руды, каолинитовые, а также бокситовые глины и подстилающие их выветрелые породы представляют собой аллювиальную континентальную фацию бокситоносной формации.

Основная масса бокситов сложена тонкими частицами. Примесь обломочно-бобового материала (0,5-3 мм) составляет 15-20%. Окраска их от бурой до розовой с пятнами и полосами белого цвета. Встречаются также бокситы сиреневой, светло-фиолетовой и серой окраски. Подобные разности характерны и для Амангельдинской группы месторождений в Казахстане. Низкое содержание железа свидетельствует о длительной переработке таких бокситов в стадию эпигенеза. В них, как правило, много кремния, титана, циркония. Что же касается скандия, иттрия, лантаноидов, то их содержания могут меняться под действием гумусовых кислот.

По минеральному составу бокситы Верхне-Ухтинской залежи гиббситовые, а бокситы Ваповской и Лоимской залежей – гиббсит-бёмитовые. В руде много каолинита. Из железистых минералов присутствуют гематит и гётит. Акцессорные минералы представлены цирконом и турмалином. Кремнёвый модуль в пределах 2,5-3,5 свидетельствует о низком качестве бокситов. В них практически нет серы, кальция и $C_{орг.}$ Это положительный фактор, а вот наличие среди бокситов железисто-гидрослюдистых глин – крайне отрицательный.

Бобово-обломочные железные руды в основании бокситового пласта имеют табачно-бурый цвет и состоят из гематита, гётита, каолинита и небольшой примеси бё-

мита (принимается по результатам минералогических расчётов). Гётит вторичный по гематиту. Бобовины и обломки из пород кровли Верхне-Ухтинской залежи состоят в основном из гётита и каолинита. Одновременно наблюдается обеление таких образований.

Терминами «ооиды, оолиты, пизолиты, пелетты, гравелиты» пользуемся ограниченно, а применяем обобщающее название. Из этих же соображений опускаем такие термины как пелитовая размерность частиц, псаммитовая, песчаниковая, гравелитовая. В практике более обычны названия – тонкообломочные бокситы и бобово-обломочные. Для низов железорудного пласта особенно характерны обломочные структуры. Цементирующая масса представлена каолинитом с примесью гематита и бёмита. Содержание кремнезёма в ней около 40%. Из вторичных минералов в цементе встречены кристаллы кальцита, барита, пирита.

Бокситы Кедва–Тобысского месторождения, залегающие в речных долинах, оврагах и старицах, В.Н.Демина относит по генезису к аллювию. Материалом для их образования, по её мнению, могли служить карбонатно-глинистые породы франа и фамена. Не имея большого количества анализов таких пород, трудно судить, могло ли латеритное выветривание «довести» их до бокситов. Вывод же о том, что процесс бокситонакопления был длительным и характеризовался неоднократной сменой физико-химических условий, представляется вполне обоснованным.

Участие растворов в образовании бобово-обломочных железных руд и таких же структурных бокситов возможно, но называть их «хемогенно-терригенными» продуктами - большое преувеличение. В нашу задачу не входит детальное рассмотрение «хемогенной» части гипотезы. Предположение же о дебокситизации в постседиментационную стадию заслуживает внимания.

Взаимодействие растворов кремнекислоты с минералами свободного глинозёма А.К.Гладковский называл «выветриванием бокситов», однако его работы начала 60-х годов встречали резкое неприятие со стороны многих научных сотрудников. Вопросы минерального состава бокситов были в центре внимания этого учёного. До настоящего времени они остаются нерешёнными. В.Н.Демина лишь замечает, что «вопрос условий образования гиббсита и бёмита в литературе противоречив и дискуссионен».

Что же касается каолинита, то справедливо указывается: наиболее совершенным в структурном отношении является прожилковый (метасоматический); из сплошных масс и пятен он обладает разной, но в основном слабой степенью упорядоченности. Такой каолинит, по нашему мнению, является остаточным при латеритном выветривании пород. В нём содержится много механических примесей в виде собственных минералов титана, циркония, скандия и других элементов, которые были заключены в изначальных магматогенных минералах. Метасоматический же каолинит стерилен по отношению к примесям и его состав приближается к теоретическому - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (Al_2O_3 39,50%, SiO_2 46,55%, H_2O 13,95%).

Для шамозита сделать однозначный вывод в части редких элементов труднее ввиду его сложной структуры с большим набором основных элементов и двух форм железа. Минерал с Fe^{2+} называется железистым шамозитом, а с Fe^{3+} - железным.

Наличие изоморфных примесей малых элементов в этом минерале вероятно. Наши данные по выщелачиванию бокситов Северного Урала показали (Лавренчук и др., 1980; Еремеев и др., 1982), что присутствующий в них закисно-окисный шамозит с $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_{1,8}$ при 235°С растворяется на 25-50%. Остальная часть, наряду с гематитом и синтетическими новообразованиями, уходит в красный шлам. Поведение шамозитов из месторождений Тимана при выщелачивании бёмита нам неизвестно. По этому поводу В.Н.Демина предполагает, что шамозиты ортогональной и моноклинной модификаций будут различаться способностью переходить в раствор в процессе технологической переработки. В связи с формой нахождения скандия в красных шламах

исключительно важно знать их детальный минералогический состав, в том числе распределение железа между гематитом, гётитом, шамозитом, магнетитом.

В отечественной литературе давно обсуждается вопрос – как считать привнос-вынос элементов в корах выветривания? По нашему мнению, более правильным и доступным является метод элемента-свидетеля. За такой элемент с очень низкой миграционной способностью нами принимается титан. Контрольную проверку можно осуществлять по цирконию, но его содержания далеко не всегда имеются в анализах.

По материалам В.Н.Деминой (1971, 1977), наши пересчёты парных проб показаны в табл. 4.4.1. Получается, что в цемент, по сравнению с оолитами, привносятся кремнезём и глинозём. Накопление этих же компонентов имеет место в белых бокситах по сравнению с красными. Последние, как показывают многочисленные анализы, стоят близко по составу к исходному латеритному материалу. Вынос железа при формировании бокситов происходит в эпигенетическую стадию.

Таблица 4.4.1

Привнос (+) – вынос (-) элементов в бокситах Южного Тимана, вес.%
(рассчитано по данным В.Н.Дёминой, 1977)

Компоненты	Оолиты	Цемент	+,–	Красный боксит	Белый боксит	+,–
SiO_2	6,31	17,97	+14,72	7,23	17,09	+10,27
TiO_2	4,20	2,16	–	2,49	2,35	–
Al_2O_3	65,82	51,25	+17,43	34,98	57,39	+24,38
$Fe_2O_3^{o.}$	2,11	3,49	+2,40	39,88	0,43	–37,21

Детально рассмотрим данные по скандию в бокситах и смежных с ними глинах Южного Тимана, которые имеются в работе Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина (1978) – табл. 4.4.2-4.4.6. Посвящая свою работу геохимии бокситов, уважаемые авторы, к сожалению, приняли ошибочную трактовку элементов–гидролизатов. Нет оснований приписывать случайному набору малых элементов – Be, Sc, Ga, Zr, V, Cr, Ni – сходство с титаном «по своим миграционным свойствам и по способности накапливаться в бокситах».

Еще одно замечание касается точности количественных спектральных анализов. Стандарты каких институтов или организаций использовались и где были выполнены контрольные анализы? Сведений о том, что анализы проводила К.А.Чупрова под руководством Т.И.Ивановой в Институте геологии Коми филиала АН СССР с ошибкой воспроизводимости 10-30% недостаточно. Г.И.Бушинскому было известно, что в своё время Б.А.Тюрин также ссылался на свои количественные определения, выполненные в КазИМСе(г.Алма-Ата). Из его данных следовало, что галлия в бокситах Краснооктябрьского месторождения (Казахстан) в два раза меньше кларка для земной коры. Впору было объявлять все мировые сведения по геохимии галлия ошибочными.

Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин ссылаются на большой список использованной литературы. Однако при чтении их работы не оставляет мысль, что авторы стоят на позициях начала 50-х годов, когда ещё активно защищалась гипотеза хемогенного образования бокситов. Это тем более огорчает, что не выдержана научная марка двух авторитетных геологических институтов АН СССР.

Отдельные данные Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина по скандию сильно завышены – по нашим расчётам на 30-40%. Это замечание относится и к материнским карбонатно-глинистым породам фаменского яруса (0,0028% Sc), и к рудным образованиям – бокситам и глинам. Называя породы карбонатными, эти авторы нигде не приводят содержание CaO, MgO, K_2O, Na_2O, CO_2. В результате такого урезания

Таблица 4.4.2

Скандий в бокситах и бокситоносных отложениях Южного Тимана, вес.%
(по средним цифрам Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978)

Место-рождение	Наименование	Число проб	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Северное	Бокситистая глина верхняя	22	30,62	1,94 (1,16)	37,70 (19,94)	5,35	0,0046	1,23	2,31	3,97
	Боксит бёмитовый	26	14,16	2,88 (1,73)	50,35 (26,64)	8,68	0,0050	3,56	1,88	2,89
	Бокситистая глина нижняя	18	31,23	2,34 (1,40)	40,19 (21,26)	6,32	0,0045	1,29	2,12	3,21
	Каолинитовая глина	14	39,65	2,04 (1,22)	34,58 (18,29)	5,54	0,0042	0,87	2,30	3,44
Верхне-Ухтинское	Бокситистая глина верхняя	16	30,83	2,25 (1,35)	42,63 (22,55)	4,91	0,0048	1,38	2,13	3,56
	Боксит гиббсито-вый	20	16,83	2,82 (1,69)	49,48 (26,17)	5,59	0,0059	2,94	2,25	3,49
	Бокситистая глина нижняя	16	31,86	2,65 (1,59)	41,75 (22,09)	6,00	0,0056	1,31	2,54	3,52
	Каолинитовая глина	8	38,96	1,96 (1,18)	33,71 (17,83)	7,76	0,0049	0,87	2,75	4,15

Таблица 4.4.3

Скандий в гиббситовых бокситах и бокситоподобных глинах Южного Тимана, вес.%
(исходные данные Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978)

Наименование	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Боксит аргиллитовидный гематит-каолинит-гиббситовый	8,64	2,58 (1,55)	38,09 (20,15)	26,88	0,0077	4,41	3,82	4,97
То же	14,32	2,80 (1,68)	38,74 (20,49)	20,64	0,0068	2,71	3,32	4,05
То же	12,52	3,06 (1,84)	45,90 (24,28)	11,68	0,0056	3,67	2,31	3,04
То же	20,74	3,26 (1,96)	47,26 (25,00)	5,88	0,0073	2,28	2,92	3,72
То же	22,66	3,38 (2,03)	47,88 (25,33)	6,83	0,0045	2,11	1,78	2,22
Глина гематит-гиббсит-каолинитовая	23,56	2,16 (1,30)	38,61 (20,42)	15,60	0,0079	1,64	3,87	6,08
То же	30,40	2,60 (1,56)	37,03 (19,59)	11,36	0,0054	1,22	2,76	3,46
То же	39,66	1,80 (1,08)	36,18 (19,14)	8,01	0,0047	0,91	2,46	4,35

Таблица 4.4.4
Скандий в литологических типах бёмитовых бокситов Южного Тимана, вес. %
(по средним цифрам Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978)

Тип боксита	Число проб	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Каменистый	5	8,84	2,66 (1,60)	48,88 (25,86)	16,18	0,0055	5,53	2,13	3,44
Сухаристый	4	10,63	2,83 (1,70)	46,83 (24,77)	18,42	0,0046	4,41	1,86	2,71
Глинистый	6	18,87	2,79 (1,67)	45,20 (23,91)	14,82	0,0040	2,40	1,67	2,40
Аргиллитовидный	14	19,62	3,07 (1,84)	55,07 (29,13)	3,61	0,0057	2,81	1,96	3,10

Таблица 4.4.5

Скандий в бобовинах и цементе бёмитовых бокситов и бокситовых глин Южного Тимана, вес. %
(Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин, 1978)

№№ обр.	Наименование	Бобовины – цемент							
		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^o$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Боксит каменистый гематит-каолинит-бёмитовый	1,28-10,50	2,57-2,84 (1,54-1,70)	62,84-55,39 (33,24-29,30)	18,87-15,97	0,0072-0,0059	49,09-5,28	2,17-2,01	4,67-3,47
2	То же, обелённый	7,06-14,06	2,56-2,24 (1,54-1,34)	61,41-37,23 (32,49-19,69)	4,92-14,27	0,0057-0,0041	8,70-2,65	1,75-2,08	3,70-3,06
3	Боксит сухаристый, состав тот же	1,15-17,27	2,58-2,12 (1,55-1,27)	60,56-42,01 (32,04-22,22)	17,33-13,77	0,0067-0,0057	52,66-2,43	2,09-2,57	4,32-4,49
4	Боксит глинистый, состав тот же	22,05-23,91	2,36-2,74 (1,42-1,64)	49,82-44,42 (26,35-23,50)	7,29-8,12	0,0069-0,0052	2,26-1,86	2,62-2,21	4,86-3,17
5	То же	10,64-17,54	2,78-2,10 (1,67-1,26)	42,82-42,01 (22,65-22,22)	25,49-14,20	0,0050-0,0043	4,02-2,40	2,21-1,94	3,96-1,55
6	Боксит аргиллито-видный каолинит-бёмитовый	7,36-21,22	2,75-2,71 (1,65-1,63)	62,72-49,46 (33,18-26,16)	2,14-3,25	0,0077-0,0062	8,52-2,33	2,32-2,37	4,67-3,80
	Среднее:	8,26-17,42	2,60-2,46 (1,56-1,48)	56,70-45,09 (29,99-23,85)	12,67-11,60	0,0065-0,0052	6,86-2,59	2,17-2,18	4,17-3,51

Продолжение таблицы 4.4.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	Глина бёмит-гематит-каолинитовая	35,47-34,48	2,29-2,17 (1,37-1,30)	37,28-32,56 (19,72-17,22)	7,01-11,88	0,0053-0,0039	1,05-0,94	2,69-2,26	3,87-3,00
8	То же	18,08-32,64	1,25-2,17 (0,75-1,30)	22,60-32,40 (11,96-17,14)	43,03-18,81	0,0047-0,0030	1,25-0,99	3,93-1,75	6,27-0,76
9	Глина гематит-каолинитовая	22,12-36,56	1,46-2,24 (0,88-1,34)	22,49-33,00 (11,90-17,46)	41,98-14,61	0,0049-0,0050	1,02-0,90	4,12-2,86	5,57-3,73
10	Глина каолинитовая	32,74-38,96	1,36-2,19 (0,82-1,31)	28,36-33,71 (15,00-17,83)	15,16-7,76	0,0046-0,0037	0,87-0,87	3,07-2,08	5,61-2,82
	Среднее:	27,10-35,66	1,59-2,19 (0,95-1,31)	27,68-32,92 (14,64-17,41)	26,79-13,26	0,0049-0,0039	1,02-0,92	3,35-2,24	5,16 2,98

Таблица 4.4.6

Скандий в минеральных фракциях бокситов Южного Тимана, вес.%
(по средним цифрам Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978*)

Фракция	Число проб	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Бёмитовая	5	0,89	3,52 (2,11)	75,78 (40,09)	2,34	0,0074	85,15	1,85	3,51
Гиббситовая	2	3,23	3,11 (1,87)	58,38 (30,88)	0,99	0,0060	18,07	1,94	3,21
Каолинитовая	6	42,88	2,10 (1,26)	37,48 (19,83)	1,57	0,0045	0,87	2,27	3,57
Гематит-гётитовая	4	2,64	1,58 (0,95)	5,70 (3,02)	77,19	0,0074	2,16	24,50	7,79

*- Эти авторы приводят также явно ошибочные содержания скандия в пиритовой фракции – 0,0074% и в сидеритовой –0,0064%.

анализов не ясно, что же представляют собой материнские породы. В глинистых породах, по Ф.Кларку, TiO_2 0,65%; Al_2O_3 15,40% и $Fe_2O_3^{o}$ 5,55%. Близкие цифры для девонских глинистых толщ Русской платформы приводят А.П.Виноградов и А.Б.Ронов: TiO_2 0,87%; Al_2O_3 15,00% и $Fe_2O_3^{o}$ 6,64%. При карбонатной составляющей в глинах должно происходить их разубоживание по указанным компонентам.
У Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, наоборот, и Al_2O_3 больше – 18,45% и особенно TiO_2 – 1,28%. Только цифра по $Fe_2O_3^{o}$ близкая – 5,82%. $Sc \cdot 10^4/Al$ равно по этим данным 2,87 (28 : 9,76), т.е. чрезвычайно высокое даже по сравнению со средними породами (1,89 – см. табл. 3.3). Если принять за основу каменистые и сухаристые бокситы, наиболее близкие к первичным латеритам по основным компонентам (в %: SiO_2 9,64; TiO_2 2,74; Al_2O_3 47,97; Fe_2O_3 17,18 и Sc 0,0051) и сравнить их с карбонатно-глинистыми породами фамена, то получится следующая картина. Содержание TiO_2 в бокситах возросло в 2,14 раза, Al_2O_3 в 2,6, Fe_2O_3 в 2,95 и Sc в 1,82 раза. По сравнению с алюминием накопилось скандия на 30% меньше, а по сравнению с железом на 40% меньше. Наиболее устойчивый в корах выветривания титан оказался в хвосте триады. Больше него выносится лишь скандий. Ясно, что упомянутые авторы искажают миграционную способность элементов на основе недоброкачественных анализов. С такой аналитической базой нельзя обсуждать даже геохимию основных элементов, не говоря о малых.

В отношении титана Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин вернулись к давнишнему выводу, что этот элемент «в бёмите и каолините находится преимущественно в виде изоморфной примеси». Для вторичного бёмита делается исключение – в нём нет изоморфного титана, как нет его и в гиббсите. Титан в бокситах представлен собственными минералами. Они достаточно устойчивы и при переработке бокситов уходят в отвальные шламы. Рентгеновским методом минералы титана определяются не только в шламах, но и в исходных бокситах. В 99% карстовых бокситов, по подсчётам Д.Бардошши (1981), основными носителями титана являются анатаз и рутил.

В связи с отсутствием внешнего контроля на скандий и нашем предположении о случайности результатов нет оснований рассматривать абсолютные цифры содержаний его в различных образованиях, тем более в пробах после обработки их соляной кислотой. Можно говорить лишь о генеральной линии поведения скандия. Сохраняются выводы, сделанные нами применительно к бокситам Среднего Тимана.

1. Скандий присутствует в каолинитовых глинах и бокситах, независимо от минеральной формы свободного глинозёма в последних, т.е. бёмита и гиббсита.
2. В железистых бокситах, предположительно отражающих соотношение компонентов в латеритной коре выветривания, накопление титана, алюминия, железа и скандия происходит параллельно.
3. В бокситах, сильно изменённых в эпигенезе, соотношение компонентов меняется в пользу накопления титана и алюминия, выноса железа и частично скандия. Общий вынос последнего из бокситов с содержанием $Fe_2O_3^{o}$ около 5% и меньше составляет примерно 10-20%.
4. Вторичные минералы (каолинит, гиббсит, бёмит, гематит, гётит, сидерит, кальцит), если они присутствуют в бокситах, не содержат в себе изоморфных примесей.

Ещё в начале 60-х годов нами было показано, что в бобовинах из бокситов, по сравнению с цементом, концентрируется галлий. Первые сложены тонкой смесью гиббсита, гематита, маггемита (в небольших количествах присутствуют каолинит и корунд), тогда как в цементе преобладает яснокристаллический гиббсит.

5. Первичный каолинит содержит в себе большое количество примесных элементов в виде механических минеральных включений. В значительной

мере в нём сохраняются те элементы, которые были изначально в магматогенных минералах.

6. Какие бы минералы свободного глинозёма не считать первичными в латеритах (гиббсит, бёмит, диаспор, корунд), их образование связано с переходом алюминия в водный раствор. В зоне гипергенеза реализуются условия, благоприятные для формирования редкими элементами собственных минеральных соединений. Для галлия это будет моногидроокись типа диаспора – $HGaO_2$, для скандия типа бёмита – ScOOH.

Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин всю геохимию титана и редких элементов в бокситах по существу свели к сравнению содержаний в различных образованиях по принципу «больше-меньше». Но так как приводимые результаты не отличаются большой достоверностью, то и выводы противоречивы – «более или менее» (выражение авторов) похожие на правду.

7. В бёмитовых бокситах, по мнению этих авторов, скандий присутствует в качестве изоморфной примеси в бёмите, каолините, гематите, гётите и сидерите. В гиббситовых же бокситах скандий изоморфно входит в анатаз, каолинит, гематит, гётит. Доля такого скандия составляет 73%, а остальные 27% (удивительная точность подсчётов!) падают на собственный гидроксид ScOOH. Чем объясняется изоморфная повсюдность скандия, авторы не объясняют. В производстве глинозёма титан и скандий практически на 100% уходят в отвальные шламы, а не переходят в щелочной раствор. Оба они представлены собственными минералами, которые по принципу парагенезиса сосуществуют с минералами алюминия и железа. Часть скандия может находиться в акцессорных минералах, в том числе и титановых.
8. Параэлементное отношение скандия к алюминию (в форме $Sc\cdot10^4/Al$) в бокситах Среднего Тимана около 1,5, а к титану ($Sc\cdot10^3/Ti$) около 2,2. В бокситах Южного Тимана, по Г.И.Бушинскому и В.Е.Закруткину, эти величины значительно выше. Объясняется такое расхождение, скорее всего, завышенными результатами по скандию, о чём говорилось выше.

Вслед за Б.М.Михайловым и Н.А.Лисицыной, пропагандистами изоволюметрического метода пересчёта привноса-выноса элементов в корах выветривания и рудных образованиях, Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин также пользуются этим методом, наверняка зная недостатки и ограничения его. Мы воспользуемся пересчётом по методу изотитана, понимая ориентировочность результатов в связи с ошибками в определении элементов. За основу принимаем железистые бокситы с Al_2O_3 47,97% (полный анализ приведён выше).

Как видно из данных Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина (табл. 4.4.7), в красных бокситах, по сравнению с выбранным нами эталоном, больше двуокиси титана на 20%, кремнезёма на 5%; глинозёма и скандия меньше на 13%, а железа на 30%. В белых участках бокситов возрастает только содержание титана. По сравнению с железом скандия выносится в 4 раза меньше. В связи с литологией бокситов можно предположить, что на 1-м этапе изменения вынос алюминия, скандия и железа происходит из цемента, а на 2-м – затрагивается и обломочно-бобовый материал. Так как содержание титана возрастает, а скандия падает, то и параэлементное отношение $Sc\cdot10^3/Ti$ уменьшается; на 2-м этапе скандия выносится в два раза больше, чем алюминия, что находит отражение и в уменьшении их отношения с 2,01 до 1,76.

Значительный вынос железа приводит к относительному возрастанию других компонентов и это, вероятно, главный фактор в изменении химизма обесцвеченных бокситов. Если из «нашего» эталонного боксита убрать всё железо, то белый остаток будет отвечать составу (%): SiO_2 12,39; TiO_2 3,52; Al_2O_3 61,64. Полученные цифры весьма близки к тем, которые характеризуют средний состав белых бокситов Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина (Fe_2O_3 1,1%) и подтверждают правильность наших

расчётов. Вывод же этих авторов о том, что «совместная миграция алюминия, кремния и титана при обелении бокситов происходит в кислой (pH<4) сильно восстановительной среде» представляется нам ошибочным. О какой миграции можно говорить, если ниже в работе утверждается, что «вынос железа из бокситов не сопровождался заметным выносом или накоплением остальных элементов».

Отсюда совершенно случайным является и ряд подвижности элементов в бокситах карстово-делювиального типа: Si(0,25) > Sc(0,83) > Al(1,17) > Ti(1,26) > Fe(1,59). Подвижность элементов в этом ряду возрастает справа налево. Таким образом, окисное железо оказывается самым инертным, а самым подвижным является кремний. Но ведь железо легко меняет свою валентность и в закисной форме выносится. В скобках показаны коэффициенты устойчивости, представляющие собой отношение средних содержаний элементов в боксите к содержанию в исходной породе. В этом случае надо привести и состав породы, и состав «среднего» боксита.

За первоисточник принимаются коры выветривания карбонатно-глинистых пород фамена, для которых, в свою очередь, исходной терригенной составляющей служили «метаморфические сланцы фундамента наряду с магматогенными образованиями». Последние не обозначены, но, очевидно, это базальты, так как для гиббситовых бокситов Верхне-Ухтинского месторождения «не исключена возможность участия в их образовании продуктов выветривания базальтоидов франского яруса». После таких «разъяснений» становится совершенно запутанным вопрос о химизме материнской породы.

Не ясно также, как вычислялись коэффициенты устойчивости элементов. Для бокситов и бокситоносных отложений озёрно-болотного типа поведение главных элементов, по Г.И.Бушинскому и В.Е.Закруткину, иное, чем описано выше. Утверждается, что наряду с кремнезёмом выносилось и железо – при сравнении глин смешанного состава (6,87% Fe_2O_3) с глинами бокситистыми (4,06% Fe_2O_3). В бокситах железо сохраняется, а кремнезём продолжает «вымываться вплоть до формирования аргиллитовидных бокситов». Речь, вероятно, идёт о выносе кремния из глинистых пород, а не кварца, о котором нигде не было речи. По этой же версии алюминий и титан незначительно выносятся только при разложении глин смешанного состава. Из них же на ранней стадии разложения в количествах 10-20% выносятся цирконий, галлий, скандий, хром и ванадий. В основном же, как пишут упомянутые авторы, перечисленные элементы устойчивы, накапливаются в бокситах и перераспределяются. В целом при формировании бокситов озёрно-болотного типа ряд подвижности следующий (возрастает справа налево): Fe (0,45) > Si (0,48) > Ga (0,77) > Sc(0,78) > Zr (0,87) > Ti(0,92) > Al(0,98). В скобках – коэффициенты устойчивости. Нет возможности рассмотреть все ошибки Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина в части геохимии бокситов Южного Тимана, в равной мере идею о генезисе.

По мнению этих авторов, формирование бокситов осуществлялось в два этапа: «1) переотложение водой продуктов разных зон латеритной коры выветривания в карстовые и эрозионные депрессии в форме тонких суспензий и обломков разной размерности и 2) вторичная бокситизация этого материала путём дальнейшей его латеритизации или диагенеза». Второй этап давно пропагандируется Г.И.Бушинским применительно к формированию бокситов разных регионов, однако с научной точки зрения не имеет серьёзного обоснования. Это «очередная» гипотеза, вслед за хемогенной, вулканогенной и т.д., которые во множестве рождались и умирали в отечественной литературе, или переносились из зарубежных источников без должной оценки их.

Мы разделяем мнение Б.Ф.Горбачёва и Ю.К.Крылова (1968) о формировании бокситового материала непосредственно в латеритной коре выветривания. Понятно, что при размыве такой коры захватывается и различный глинистый материал. В зависимости от соотношения минералов свободного и связанного глинозёма формируются

Таблица 4.4.7

Накопление (+) или убыль (-) элементов из красных и белых бокситов Южного Тимана в сравнении с выбранным нами эталоном (средние цифры по 7 парным пробам Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978)

Боксит	SiO_2		TiO_2 (Ti)		Al_2O_3 (Al)		$Fe_2O_3^{o.}$		Sc		$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
	%	+,-,%	%	+,-,%	%	+,-,%	%	+,-,%	%	+,-,%			
Условный эталон	9,64	0	2,74 (1,64)	0	47,97 (25,38)	0	17,18	0	0,0051	0	4,98	2,01	3,11
Красный	12,20	+5,1	3,30 (1,98)	+20,4	50,14 (26,52)	-13,3	14,53	-29,8	0,0053	-13,1	4,11	2,00	2,68
Белый	11,92	-13,4	3,91 (2,35)	+42,7	60,09 (31,79)	-12,2	1,07	-95,6	0,0056	-23,3	5,04	1,76	2,38
Красный Белый		-17,6		+18,5		+1,1		-93,8		-11,1			

Примечание. В нижней части таблицы белый боксит сравнивается с красным.

Таблица 4.4.8

Привнос (+) - вынос (-) элементов при формировании бокситоносных отложений Южного Тимана; расчёт по изоволюметрическому (I) и изотитановому (2) методам (исходные данные Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина, 1978)

Наименование	Число проб	SiO_2			TiO_2			Al_2O_3			$Fe_2O_3^o$			Sc		
		%	1	2	%	1	2	%	1	2	%	1	2	%	1	2
Глина смешан-Ного состава	8	36,75	0	0	1,96	0	0	34,80	0	0	10,11	0	0	0,0043	0	0
Глина бокситистая	7	28,04	-33,2	-33,9	2,26	+0,9	+15,3	40,83	+2,7	+1,8	14,27	+23,5	+22,4	0,0040	-18,9	-20,0
Боксит глинистый	6	18,70	-55,1	-64,2	2,79	+25,7	+42,3	45,20	+14,7	-8,7	14,82	+29,5	+3,0	0,0040	-18,0	-34,4
Боксит сухари-стый	4	10,63	-74,8	-80,0	2,83	+26,4	+44,4	46,83	+17,3	-6,8	18,42	+58,8	+26,2	0,0046	-7,2	-25,8
Боксит камени-стый	5	8,84	-76,0	-82,3	2,66	+37,2	+35,7	48,88	+39,9	+3,5	16,18	+59,4	+17,9	0,0055	+27,0	-5,2
Глина смешан-ного состава	6	37,70	0	0	2,32	0	0	36,11	0	0	6,87	0	0	0,0049	0	0
Глина боксити-стая	6	28,03	-42,5	-39,2	2,84	-8,0	+22,4	45,79	-1,9	+3,6	4,06	-45,7	-51,7	0,0050	-21,1	-16,7
Боксит глинистый	5	22,29	-52,4	-55,6	3,09	+4,4	+33,2	47,92	+6,9	-0,4	3,85	-45,2	-57,9	0,0056	-7,3	-13,8
Боксит аргил-Литовидный	14	19,62	-54,6	-60,7	3,07	+12,2	+32,3	55,07	+33,1	+15,2	3,61	-45,9	-60,3	0,0057	+1,6	-12,3

Примечание. В верхней части таблицы – бокситоносная пачка карстово-делювиального типа, в нижней – озёрно- болотного типа.

бокситы, аллиты, сиаллиты и глины разного состава – каолинитовые, гидрослюдистые и другие. Считая глины смешанного состава близкими к первоисточнику бокситового материала, Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин приводят по изоволюметрическому методу результаты привноса-выноса элементов в бокситоносных пачках карстово-делювиального и озёрно-болотных типов в сравнении с составом указанных глин. Воспроизводим их цифры, а рядом даём наши, полученные по методу изотитана (табл. 4.4.8). Новые аналитические данные, возможно, прояснят, какой из методов пересчёта ближе к истине. Более важно, по нашему мнению, не как считать, а что считать, т.е. какой надёжности анализы подвергаются математической обработке.

5. СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ УРАЛА

5.1. Североуральский район

За длительную историю разведки и эксплуатации девонских бокситов Североуральского (СУБР) и Южноуральского (ЮУБР) районов накоплен огромный фактический материал по геологии месторождений, стратиграфии, тектонике, вещественному составу руд. Закономерности же распределения основных, а тем более малых элементов, изучены недостаточно. Связано это как с недооценкой геохимии в решении практических задач, так и с отставанием аналитических методов. До настоящего времени нет должной оценки уникального состава бокситов, как и в целом богатства осадочных полезных ископаемых, не налажено попутное извлечение редких металлов на глинозёмных заводах, не выполняются, тем самым, многочисленные постановления правительственных организаций о комплексном использовании сырья.

В структурном отношении Североуральский бокситовый бассейн приурочен, по Ю.М.Родченко (1964), к западному крылу Шегультанской синклинали. Восточное же крыло ее срезано Крутоловско-Коноваловским надвигом. Сохранилась лишь узкая меридиональная полоса (моноклиналь), падающая на восток под углом 25-30°. Она сложена силуро-девонским комплексом пород и разбита на крупные блоки системой сбросов преимущественно широтного направления. Этими блоками и определяется структура рудных полей. С запада Шегультанская синклиналь ограничена Предуральской грядой, а с востока – полосой увалов Коноваловско-Крутоловской и Шумихо-Воронковской гряды. На широте бокситовых месторождений в составе пород той и другой гряды преобладают основные эффузивы с редкими массивами габбро и гранодиоритов.

Среди нерасчлененных отложений верхнего силура – нижнего девона (Петропавловская свита – S_2^2-D_1; верхний лудлов, жединский и кобленцский ярусы) по литологическим признакам выделены две толщи (граница постепенная, нередки фациальные переходы слоев): нижняя (10-400 м) – конгломераты, песчаники, глинистые сланцы, тёмно-серые известняки; верхняя (0-1000 м) – чистые светлосерые и розовые рифогенные известняки. На закарстованной поверхности последних залегает продуктивная бокситоносная толща (Субровский рудный горизонт – D_2^1a, 0-25 м и более). Она согласно перекрыта глинистыми сланцами малой мощности, которые вверх по разрезу переходят в тёмносерые и серые битуминозные известняки с амфипорами (D_2^1b, 20-70 м).

Вулканогенные породы, как вероятный первоисточник для образования вещества бокситов, широко распространены в доэйфельских отложениях; выше субровского рудного горизонта они практически отсутствуют. Лишь на окраине бассейна, где бокситы низкого качества и малой мощности, в надрудных толщах отмечается примесь вулканогенного материала. В целом, как считают Е.С.Гуткин и Ю.М.Родченко

(1965), бокситовые месторождения СУБРа формировались при пассивном тектоническом режиме.

Иное мнение высказывают О.Н.Огородников и А.К.Гладковский (1975): «в период накопления рудных осадков, а также до и после этого в пределах месторождений бассейна существовал не пассивный, а активный вулканический режим». Приводимые этими авторами доказательства неубедительны. Их точка зрения о гидротермально-метасоматическом происхождении уральских геосинклинальных бокситов не согласуется с фактическим материалом, хотя отдельные минералого-петрографические наблюдения заслуживают внимания.

По данным Ю.М.Родченко (1964), поверхность известняков перед отложением бокситов субровского горизонта была более или менее ровной (с превышениями до нескольких десятков метров), несмотря на дорудную тектонику, в результате которой Североуральский бассейн был разделен на тектонические блоки. Скорости опускания блоков были неодинаковыми; частичное выравнивание поверхности происходило за счет осадков разной мощности. В результате преобладали то рифогенные известняки, то осадочно-морские с терригенным материалом. На общем фоне опускания, возможно, имели место остановки и даже небольшие поднятия, выводившие на короткое время отдельные участки бассейна из-под уровня моря.

К началу отложения бокситов чётко обособились депрессии и повышенные участки (до 50-60 м) с разным характером рельефа в их пределах. Во время образования рудного горизонта и амфипоровых известняков, залегающих в кровле, бассейн опускался примерно с одинаковой скоростью. В дальнейшем движение блоков было дифференцированным. Пострудные тектонические нарушения (серия сбросов и взбросов), выявленные при геолого-разведочных и эксплуатационных работах, обычно приурочены к более крупным дорудным структурам (протяженностью до 5-10 км) и свидетельствуют об унаследованности тектоники на бокситовых месторождениях. Пликативные формы складчатости имеют резко подчиненное распространение по сравнению с дизъюнктивными структурами.

Промышленная значимость месторождений тесно связана с рельефом подстилающих рифогенных известняков, с перепадом глубин в них от нескольких метров до первых десятков метров на очень коротких расстояниях. Нередко выступы известняков подошвы граничат с породами кровли бокситового пласта, но случаев «протыкания» этих пород не отмечено. Там, где поверхность известняков сглажена, мощность бокситов небольшая, а качество их низкое. Граница между бокситами и породами кровли ровная, без перерывов в осадконакоплении.

Однако смена вещественного состава осадков резкая: бокситы – известково-глинистые сланцы – известняки. В двух последних типах пород минералы свободного глинозема отсутствуют. Этот факт говорит за истощение первоисточника бокситового материала, за полный смыв латеритной коры выветривания. В одних случаях в породах кровли (горизонт D_2^1b) глинистые сланцы распространены широко и непрерывно (мощность до 10 м и более), в других случаях они отсутствуют, в третьих – известняки прерываются участками сланцев мощностью в несколько метров.

Ю.М.Родченко (1964) выделил три типа оруденения: I – выдержанное непрерывное, II – непрерывно-прерывистое и III – невыдержанное прерывистое. Для I типа оруденения, приуроченного к пониженным частям бассейна, характерны значительная мощность рудного тела, относительно редкие и небольшие по площади безрудные окна (до сотен квадратных метров), высокое качество бокситов, преобладание красных марких разностей. На полях II типа непромышленных участков до 30%, мощности рудных тел невыдержанные. Для III типа характерно прерывистое оруденение, пониженные мощности рудных тел (на сильно приподнятых платообразных участках), низкое качество бокситов.

Рудный горизонт на месторождениях СУБРа сложен в нижней части бурыми бокситами и в верхней – зеленовато-серыми. Мощность последних 0,5-1,0 м; для бурых же бокситов она изменяется от 0 до нескольких десятков метров в соответствии с рельефом известняков почвы: около 80% мощностей до 6 м; менее распространены (15%) – до 9 м и встречаются редко (5%) – свыше 9 м. Глубокие впадины или карманы, резко осложняя формы рельефа, вмещают в себя бокситы повышенной мощности. Основная же масса рудной залежи обладает существенно меньшей изменчивостью.

По предположению Ю.М.Родченко, формирование обычных форм рельефа и образование карманов обязано разным геологическим процессам – карманы могли быть созданы на уже «готовом» рифовом рельефе подстилающих известняков с участием карстовых процессов. Амплитуды поверхности петропавловских известняков колеблются в пределах первых десятков метров от плоскости висячего бока и соответствуют, по его мнению, глубинам водоема (до 50-60 м), заселённого рифостроящими организмами. Поверхность рифогенных известняков, указывает Д.В.Наливкин (1956), испещрённая впадинами, ямами, желобами, очень напоминает изъеденную поверхность размыва и часто принимается за таковую.

Среди бурых бокситов различают маркие разности, немаркие и яшмовидные. В указанном порядке (снизу вверх) они и располагаются в разрезе. Можно видеть и переслаивание их; ниже красных бокситов иногда встречаются зеленовато-серые бокситы с прослоями рудных минералов (Кальинское и Черемуховское месторождения). Контакт между разностями бурых бокситов обычно горизонтальный, реже – вертикальный. По структуре бокситы от тонкообломочных до конгломератовидных. В основании рудного тела эпизодически развита брекчия – куски светлосерого известняка сцементированы яшмовидным бокситом. Происхождение её осадочное, реже – метасоматическое. Мощность 0,2-0,5 м. Она присутствует как под бурыми бокситами, так и под зеленовато-серыми, если первые в разрезе отсутствуют, т.е. и в глубоких впадинах, и на их склонах, и даже на вершинах известняков подошвы. Зеленовато-серые бокситы верхней части рудного тела содержат, как правило, много пирита. Пятна и линзы боксита с высоким содержанием пирита (до 20%) попадаются и среди бурых разностей.

По нашим данным, бокситы СУБРа в основном диаспоровые. Бёмит в виде примесей. Абсолютное его содержание в промышленных партиях руды до 10%. Бокситы чисто бёмитового состава встречаются довольно редко. Роль бёмита возрастает от марких разностей к яшмовидным. Тем не менее в последних (преимущественно пелитовых), так же как и в обломочных, преобладает диаспор.

Бурые маркие бокситы, наиболее распространенные на СУБРе, обычно однородны по литологии и составу. Они тяготеют к впадинам в рельефе известняков подошвы, а немаркие и яшмовидные – к склонам и еще более возвышенным частям рельефа. После отложения марких разностей руд рельеф площади бокситонакопления был относительно ровным. В редких случаях среди марких бокситов встречаются прослои зеленовато-серых бокситов, глинистых сланцев и даже известняков. При небольшой мощности рудного тела маркие бокситы, как правило, выпадают из разреза. Их место занимают бурые немаркие (каменистые) бокситы и яшмовидные. Взаимоотношение двух последних разностей довольно сложное. Яшмовидные бокситы залегают и выше, и ниже немарких; граница между ними может проходить также на одном стратиграфическом уровне по вертикальному контакту.

Подгоризонт зеленовато-серых бокситов наиболее выдержан по площади. Эти бокситы иногда залегают на ровной поверхности бурых марких бокситов с резкой и четкой границей; чаще они лежат на неровной поверхности яшмовидных или немарких бокситов с постепенным переходом от них.

В южной части Черемуховского месторождения и северной части Кальинского, т.е. в центральной части бассейна, широко развиты конгломератовидные бокситы –

окраска их от бурой до серой. Размеры галек от 1мм до нескольких сантиметров. Иногда можно видеть гальки, нижняя часть которых темная, а верхняя – светлая. Изменение окраски связывают с перерождением бокситов в условиях восстановительной среды. Эта часть бассейна, по Ю.М.Родченко, «находилась в области наибольшего влияния терригенного сноса как в период отложения кровли рудного горизонта и, по-видимому, руды, так и в последующее время».

Причины обособления главных типов красных бокситов называются разными. По И.А.Любимову (1942), это результат воздействия гипергенных процессов, когда рудное тело перешло в наклонное положение; А.К.Гладковский и А.К.Шарова (1951) связывали обособление с закономерной сменой фаций от берега в сторону моря (в последовательности): красные маркие – немаркие – яшмовидные и зеленовато-серые. По С.М.Андронову (Бушинский, 1958), первичными непереотложенными бокситами являются красные маркие (наземно-пресноводные осадки); над ними – горизонт переотложенных руд из красных немарких и яшмовидных бокситов внизу и зеленовато-серых вверху. Г.И.Бушинский (1964), считая первичной разновидностью немаркие бокситы, относил маркие и яшмовидные к вторичным, не занимающим, по его мнению, определенного стратиграфического положения в разрезе. По Е.С.Гуткину (1978), обособление литологических разновидностей красных бокситов произошло в стадию эпигенеза.

Не отрицая влияния факторов эпигенеза, признаём несомненную смену фациальной обстановки, вызванную углублением бассейна осадконакопления. Яркое доказательство этому – закономерный переход от красных бокситов с редкой фауной к зеленовато-серым с обильной фауной (окисное железо восстановлено до закисного) и выше по разрезу - к известково-глинистым сланцам и известнякам. Основную же причину возникновения трех типов красных бокситов видим в последовательном, растянутом во времени, размыве латеритной коры выветривания и разной глубине бассейна осадконакопления.

Рыхлый глинозёмисто-железистый материал, практически без силикатных минералов, из верхней части латеритного профиля послужил основой для марких бокситов. Формирование их в условиях мелководного морского бассейна шло очень быстро. Синтез аутигенных примесных минералов (шамозит, пирит, кальцит) подавлялся обильно поступавшим обломочным материалом. С замедлением процесса сноса такого материала, к тому же в более углубленный морской бассейн, вторичное минералообразование приобрело большее значение, а затем и превалирующее. Материал долго удерживался во взвешенном состоянии, при осаждении классифицировался по крупности. Зеленовато-серые бокситы фиксируют окончание размыва латеритной коры с минералами свободного глинозема. В известково-глинистых сланцах гидроксидов алюминия уже нет, а те глинистые минералы, которые в них содержатся, указывают на продукты зоны литомаржа и выветрелых материнских пород.

Текстуры бокситов СУБРа самые разные. Более всего распространены землистые, массивные, слоистые, гравелитовые, конгломератовидные и брекчиевидные бокситы. Соотношение структурных составляющих бокситов сильно меняется. В бокситах, добываемых с глубоких горизонтов СУБРа, в цементе, наряду с диаспором, много шамозита, тогда как роль каолинита ничтожна. На рис. 5.1.1–5.1.8 показаны некоторые из наших образцов. Иллюстрируется взаимоотношение структурных элементов, сортировка обломочного материала, его ориентация, размерность, контакты обломков (галек) друг с другом, когда выступы в одних соответствуют углублениям в других, чем подтверждается вдавливание как результат уплотнения осадков при метаморфизме.

В бокситах СУБРа преобладают крупнообломочная, псаммитовая и субколлоидная (гелевая) структуры. К месту захоронения обломки приносились в твердом виде, в меньшей мере были мягкими. Форма их округлая, уплощенная и др. Роль

Рис. 5.1.1. Контакт красного боксита (темная окраска) с пестроцветным. СУБР. x1,5.

Внизу – деталь структуры последнего. x2,0. Осветление – за счет перехода гематита в пирит. Содержание скандия не меняется.

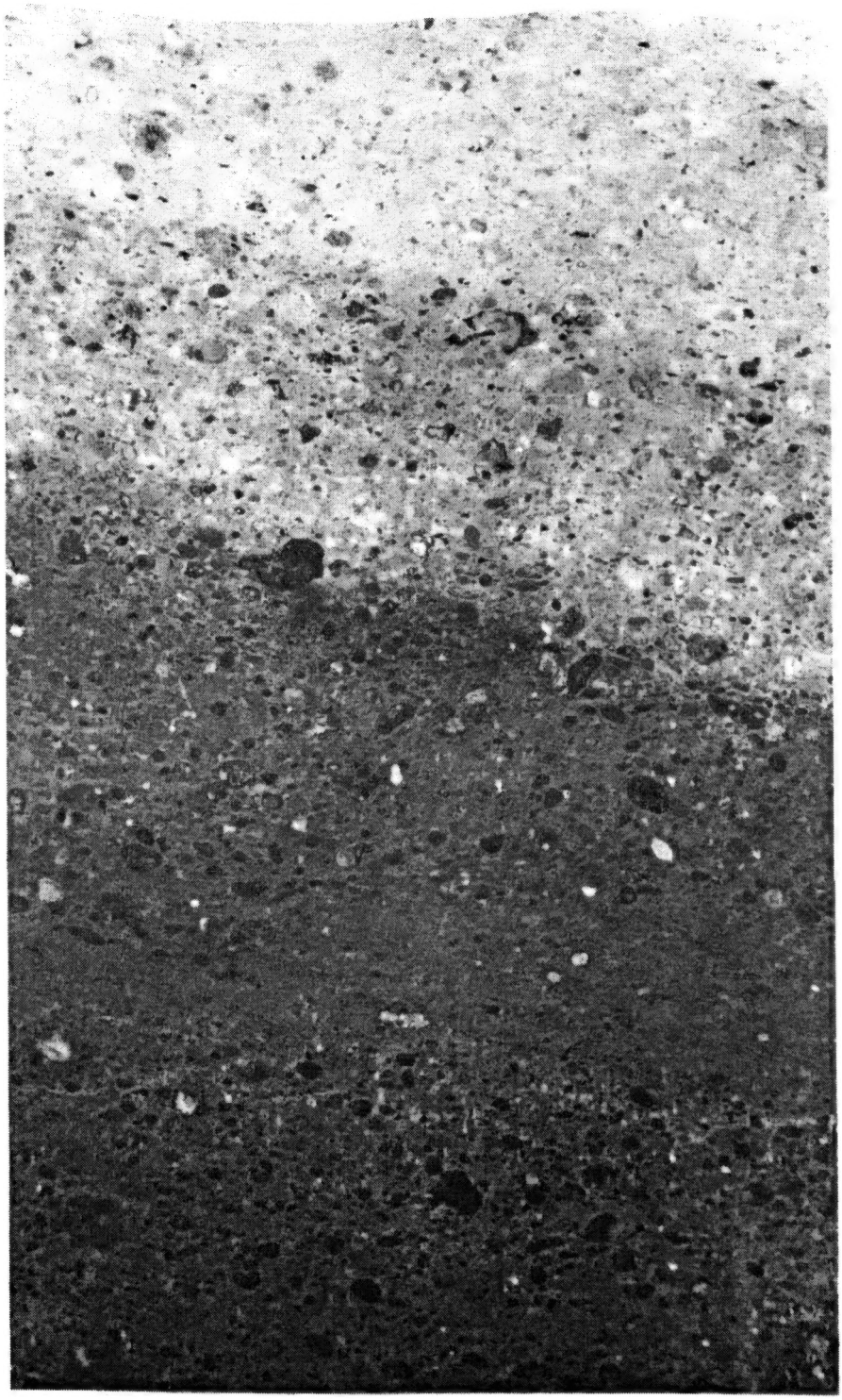


Рис. 5.1.2. Деталь структуры на границе красного и серого боксита. х2,0.

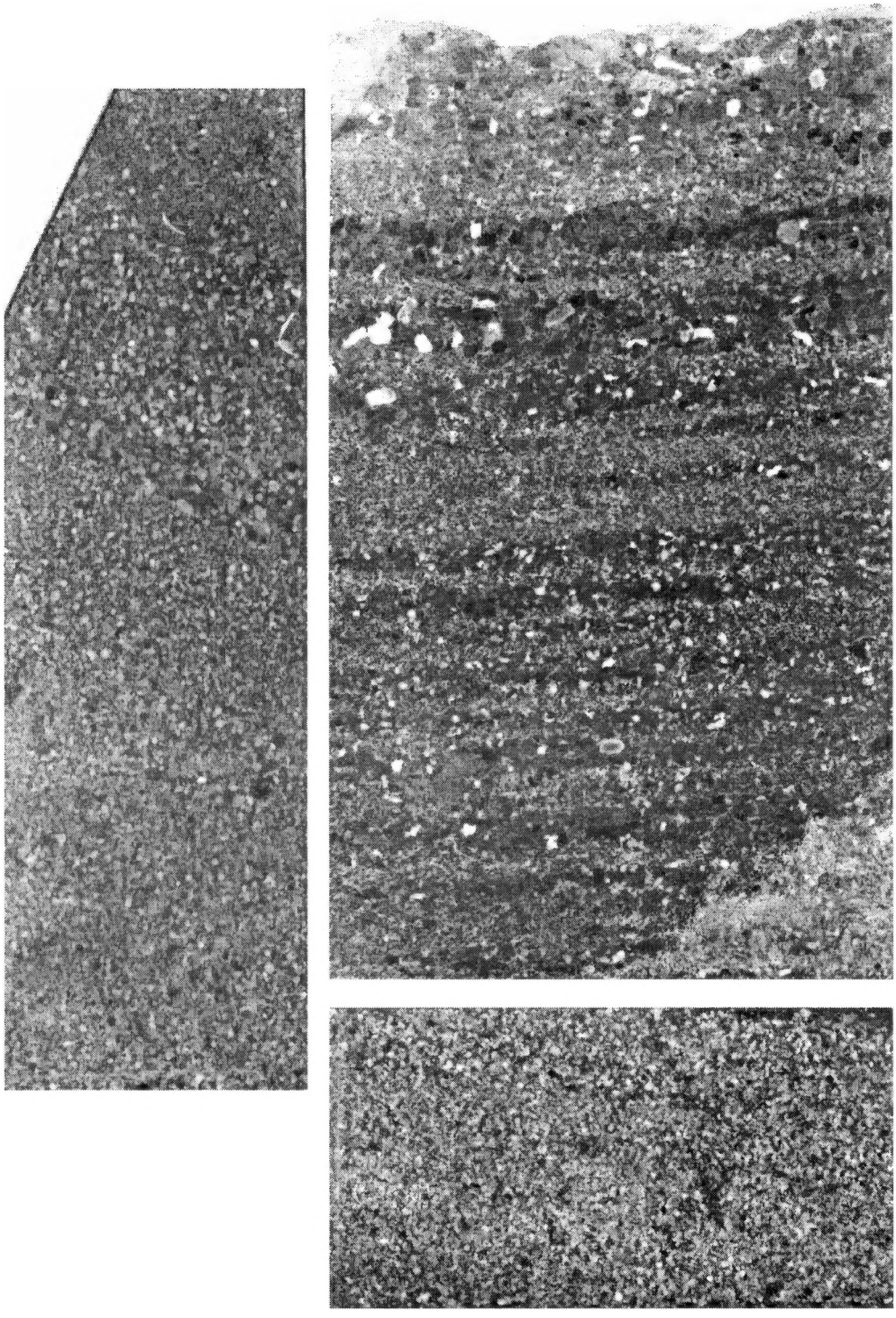


Рис. 5.1.3. Обломочные бокситы СУБРа с признаками слоистости. х1,5.

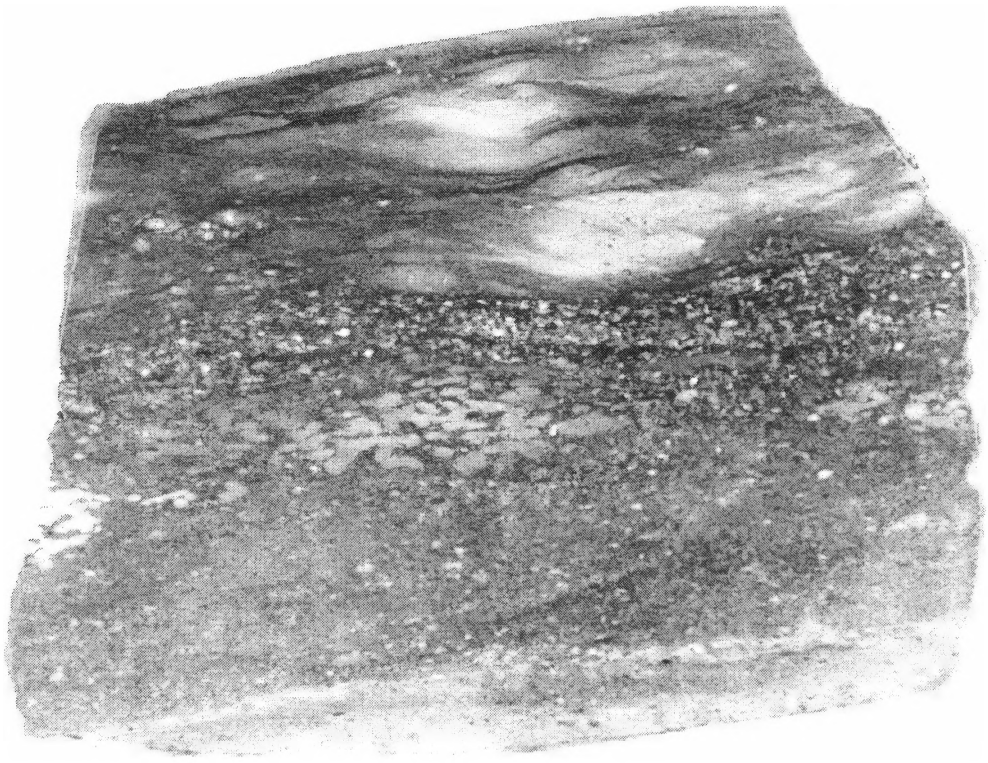
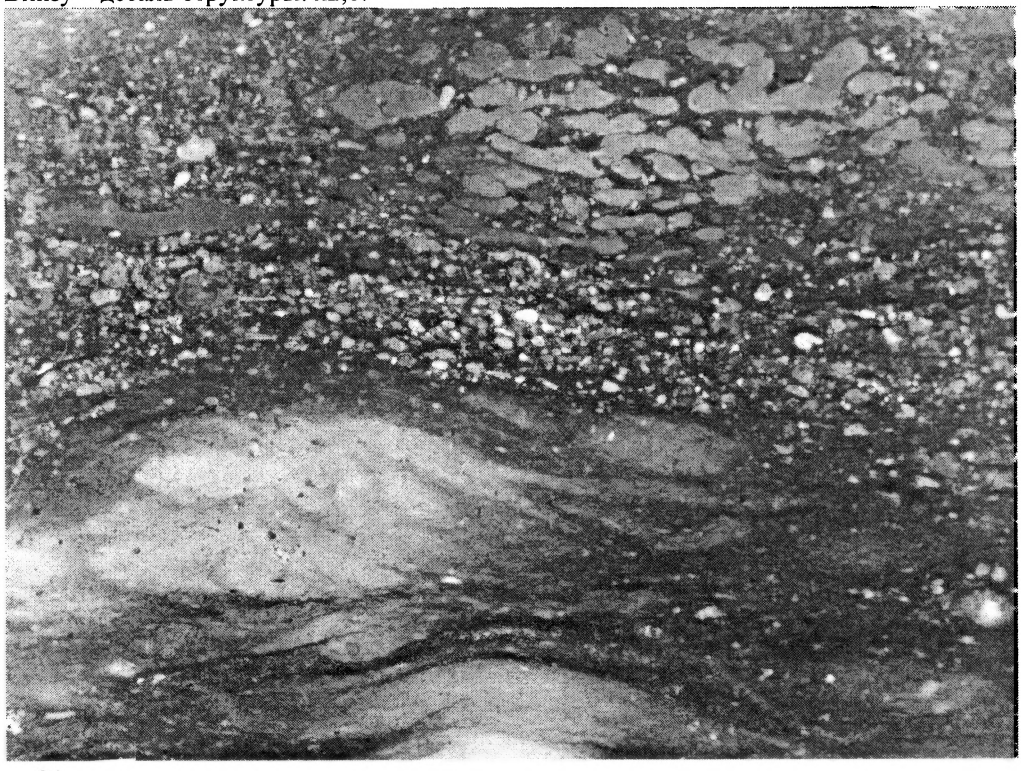


Рис. 5.1.4. Серый тонкообломочный и яшмовидный боксит СУБРа. х1,5.
Внизу – деталь структуры. х2,0.



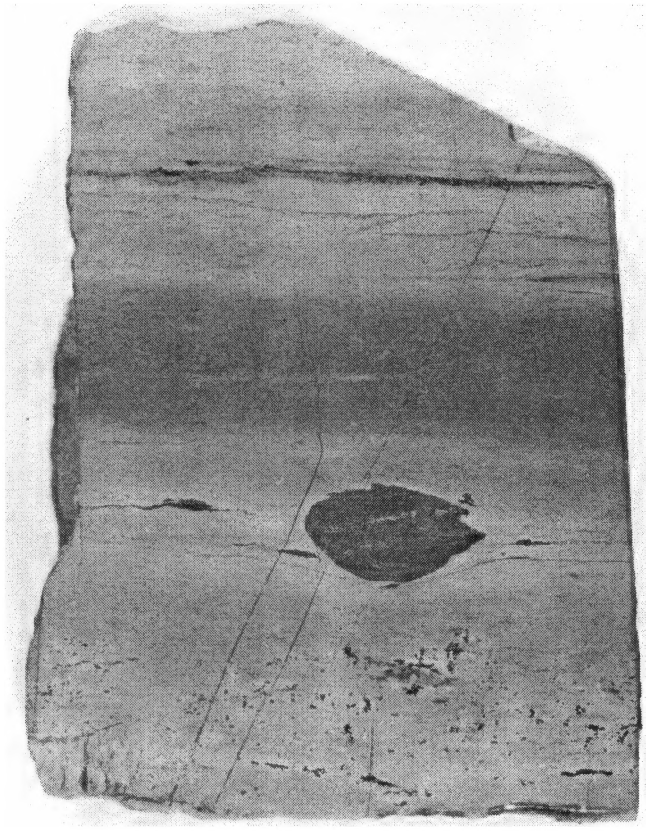
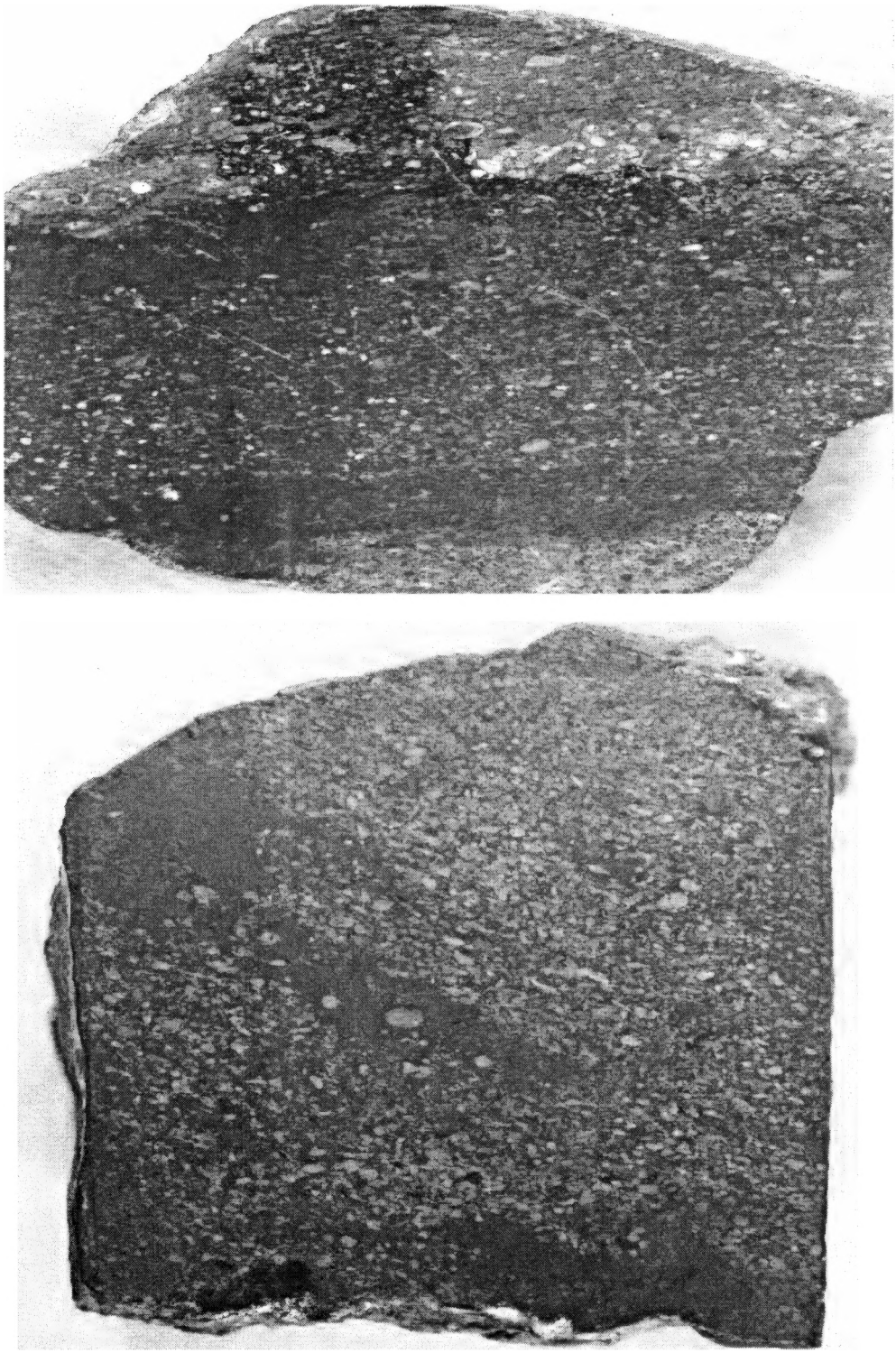


Рис. 5.1.5. Боксит серый, слоистый, близкий к яшмовидному, с включением обломка красного боксита. Верхняя часть рудного тела СУБРа. х1,5.

Рис. 5.1.6. Зеленовато-серые порфировидные бокситы с шамозитом и пиритом в кровле красных немарких бокситов.
СУБР. x1,5.



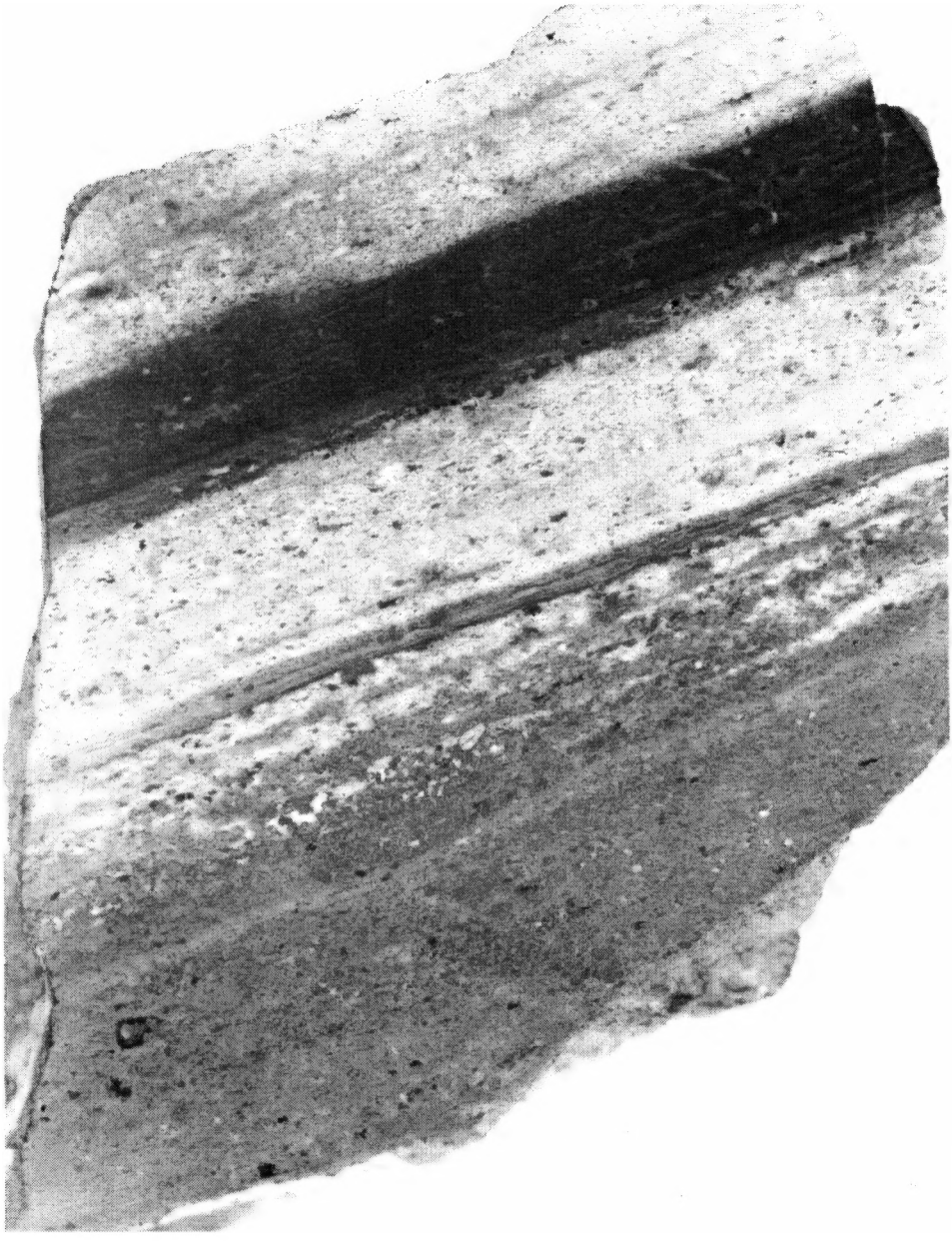


Рис. 5.1.7. Переслаивание красных и серых бокситов в кровле рудного тела СУБРа. х1,5.

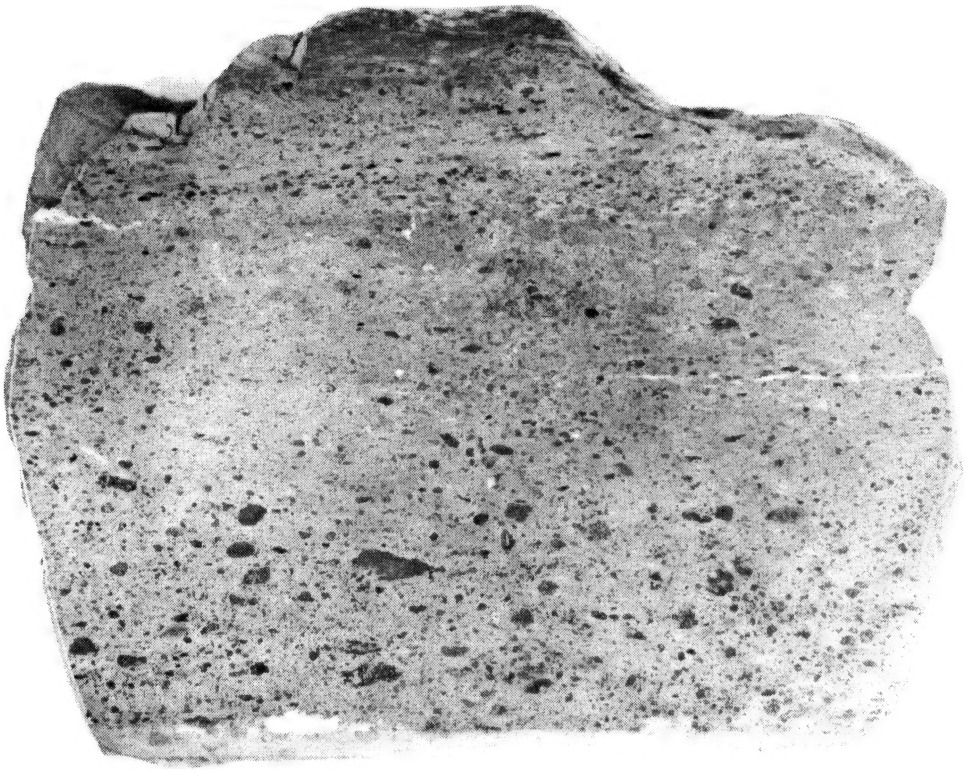
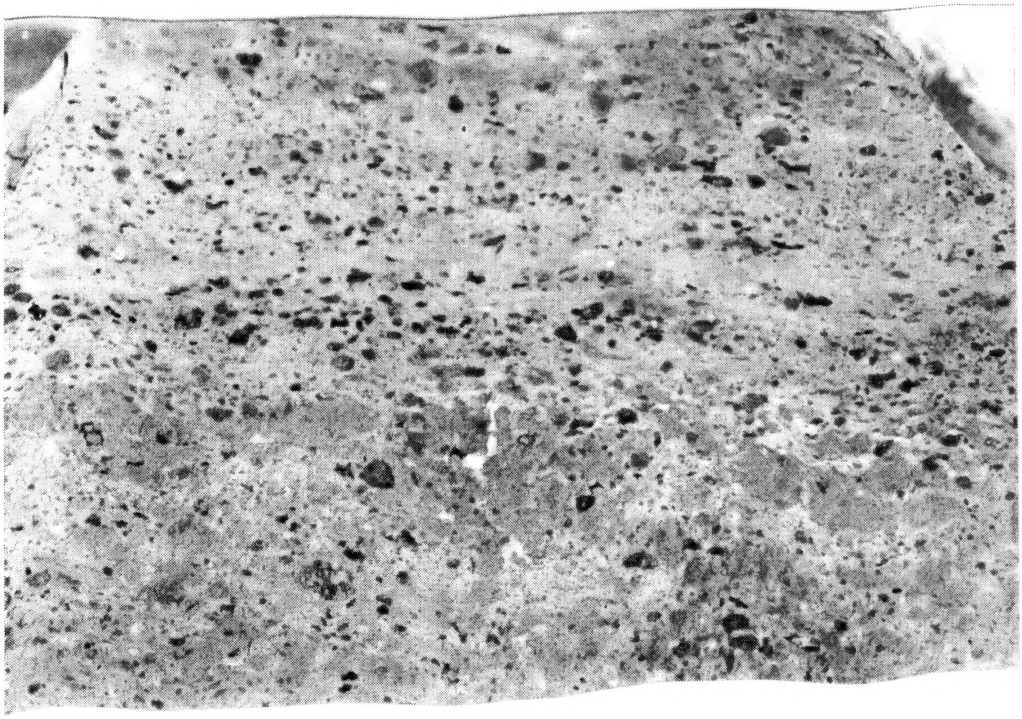
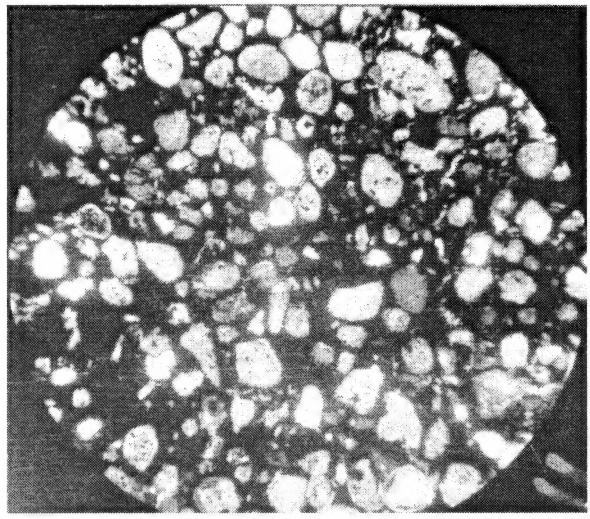
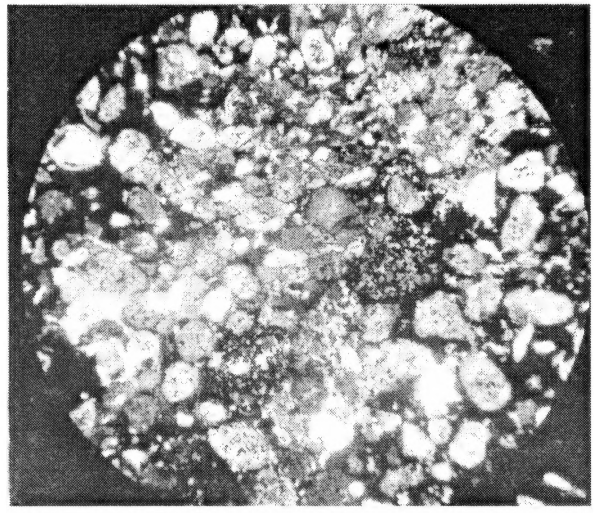


Рис. 5.1.8. Обломочный пестроцветный боксит СУБРа. x1,5.
Внизу – деталь структуры. x2,0. Все железо в этом боксите в форме сульфидов.

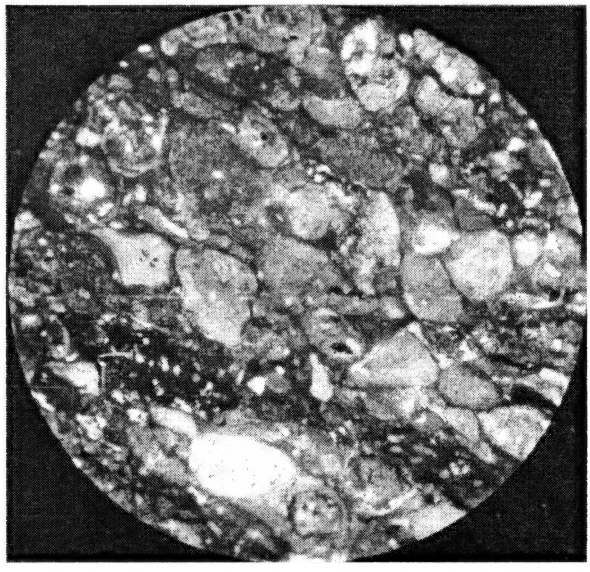




1

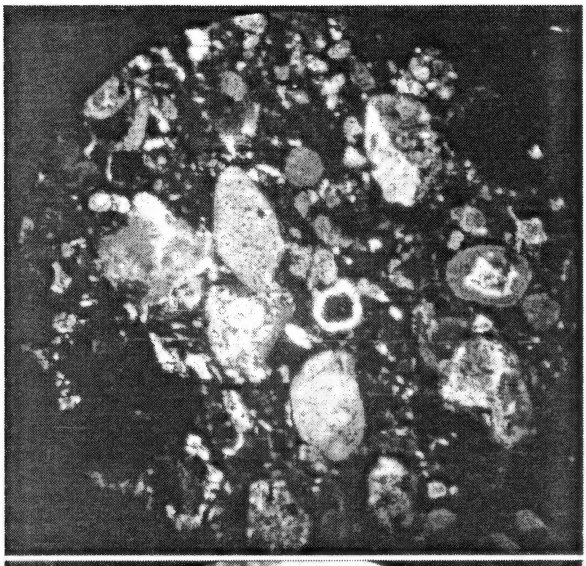


2



3

Рис. 5.1.9.
1-3: бобово-обломочные высокосернистые бокситы. Шлифы. 1: х29, 2: х17, 3: х32.
Николи II.



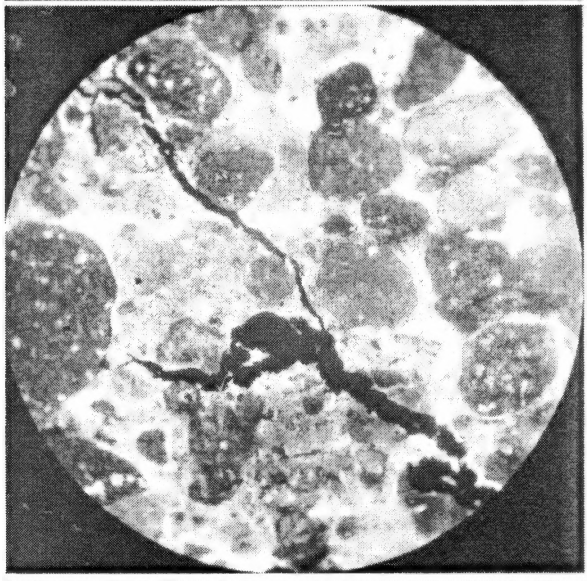
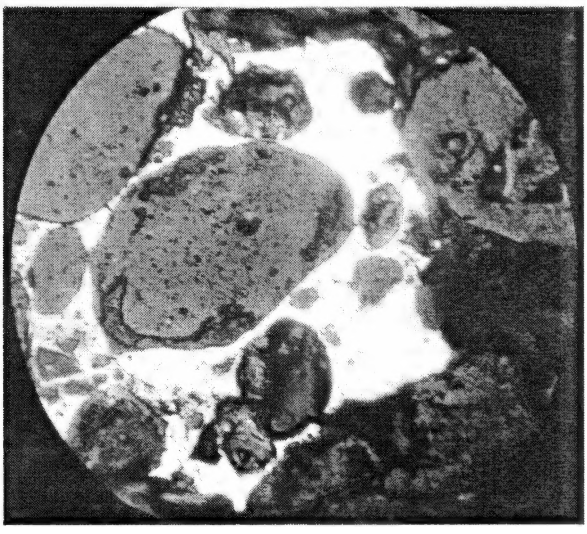


Рис. 5.1.10.
1-2: обломочно-бобовые высокосернистые бокситы.
Шлифы. 1: х17, николи +,
2: х32, николи II.



3.: пирит (белое) в цементе обломочно-бобового боксита.
Аншлиф. х52.

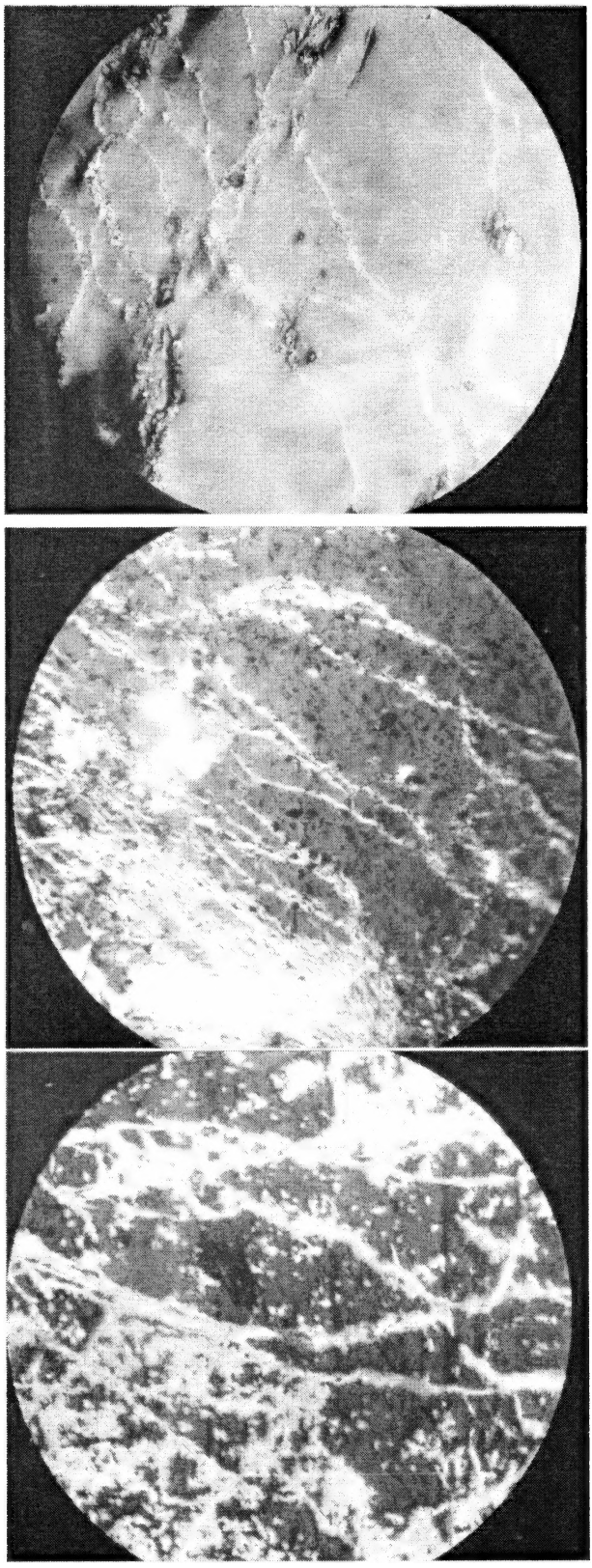


Рис. 5.1.11. Прожилково-ветвистые выделения мельниковит-пирита (белое) в цементе.
Аншлифы. 1: x52, 2-3: x120.

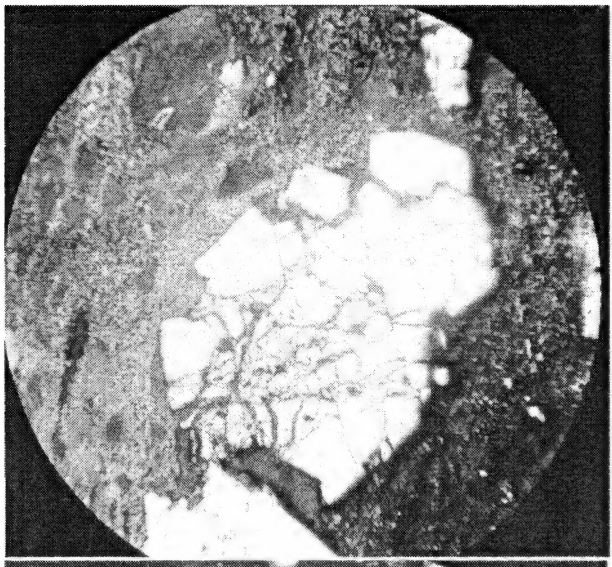
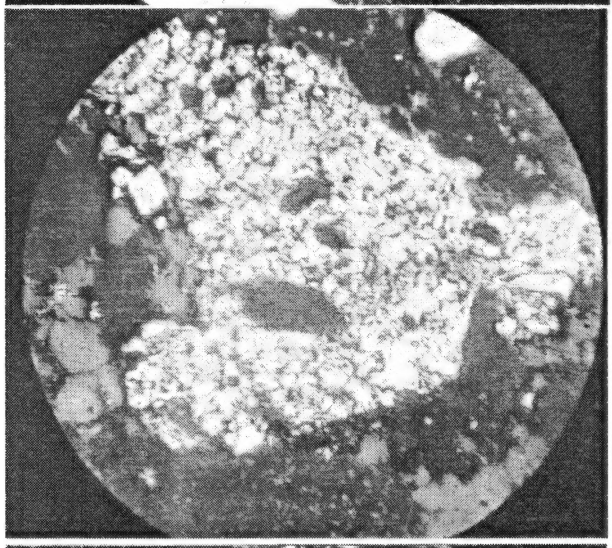
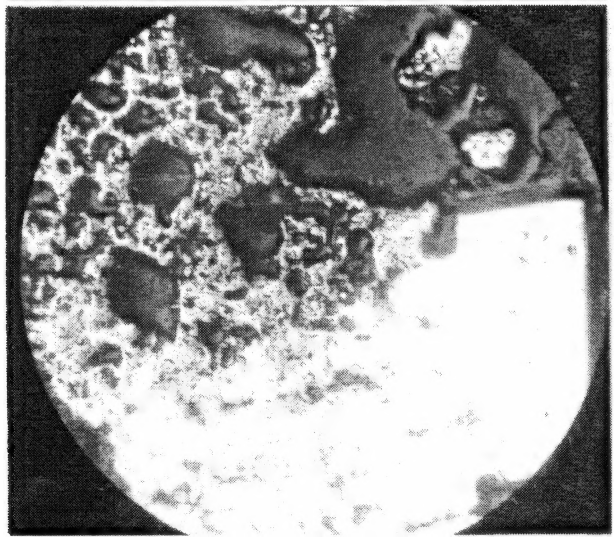


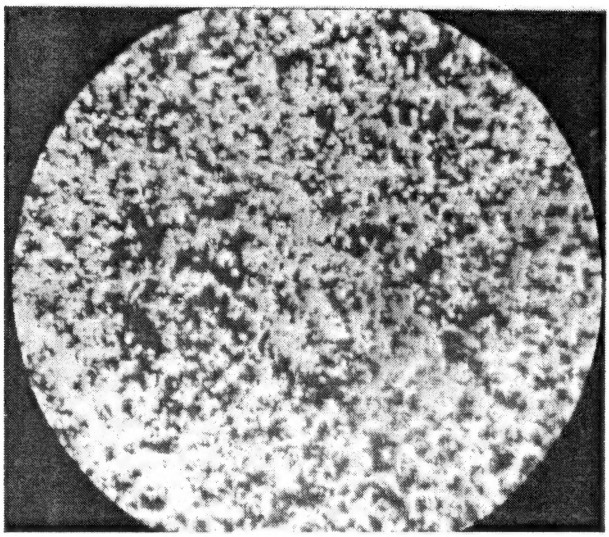
Рис. 5.1.12.
1. Вкрапленный и крупно-кристаллический пирит (белое) в боксите.



2. Развитие пирита (белое) в бобовине (пеллете).



3. Мельниковит-пирит (белое) в пестроцветном боксите. Аншлифы. 1-2: х52, 3: х120.



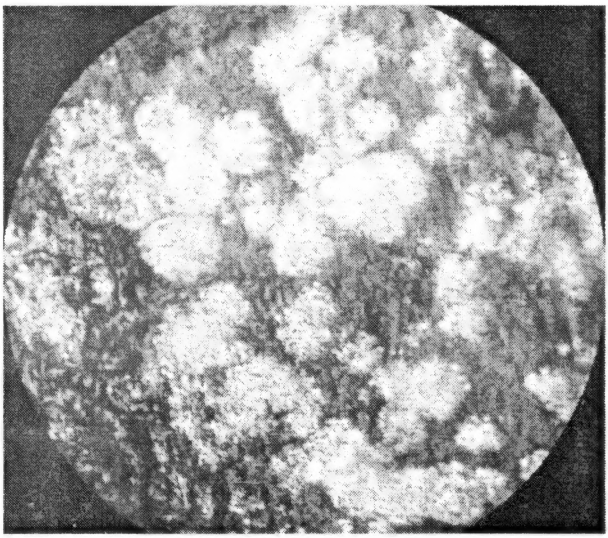
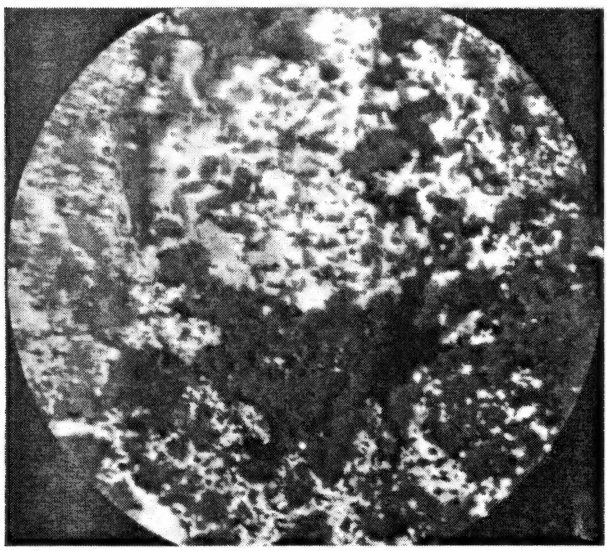


Рис. 5.1.13.
1-2: Мельниковит-пирит (белое) в бокcите-пестроцвете.



3: Кристаллы диаспора (черное) в пирите (белое).
Аншлифы. 1: x120, 2-3: x230.

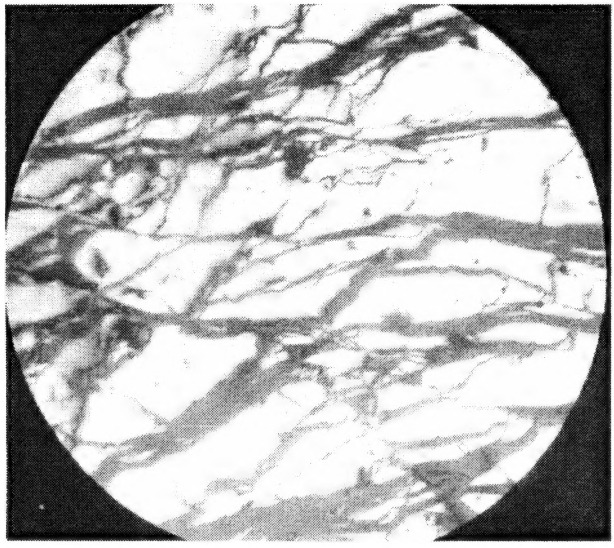
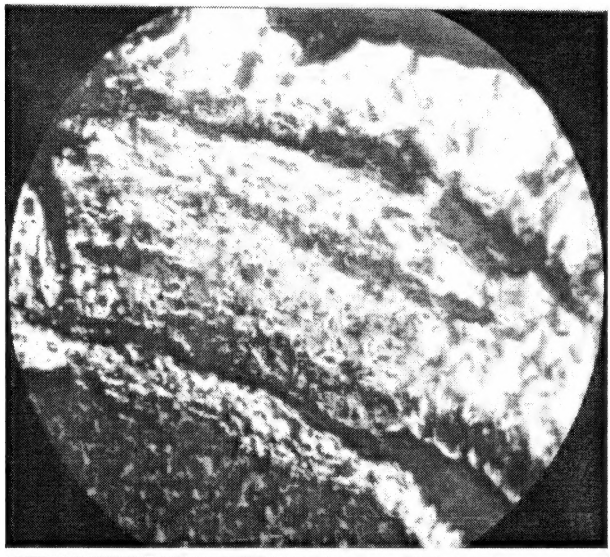
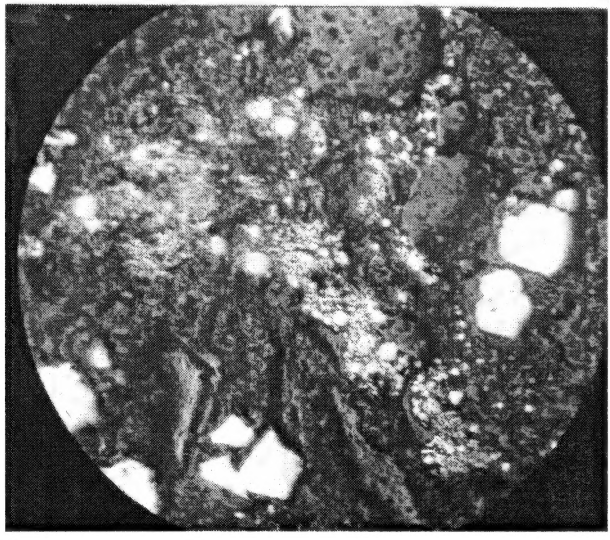


Рис. 5.1.14.
1: Развитие диаспора по трещинам в пирите.

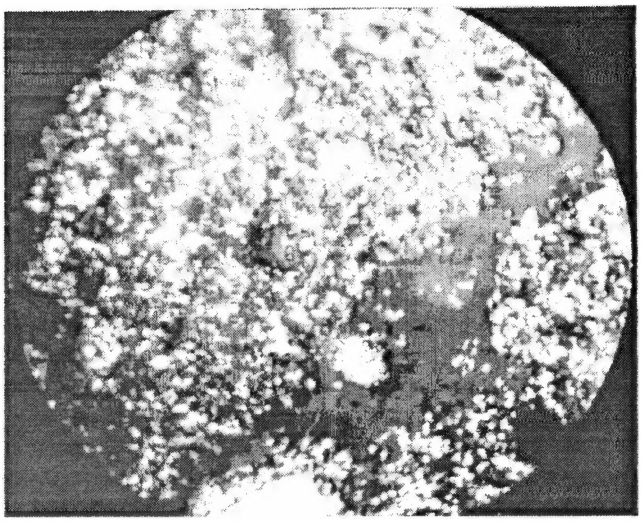


2: Зонально-полосчатое строение мельниковит-пирита (серо-белое).

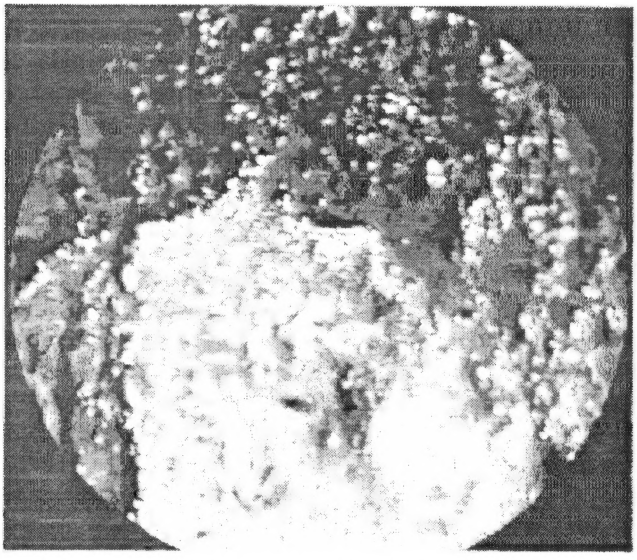


3: Разнообразные формы выделения пирита (белое) в цементе боксита.
Аншлифы. 1-3: х230.

1



2



3

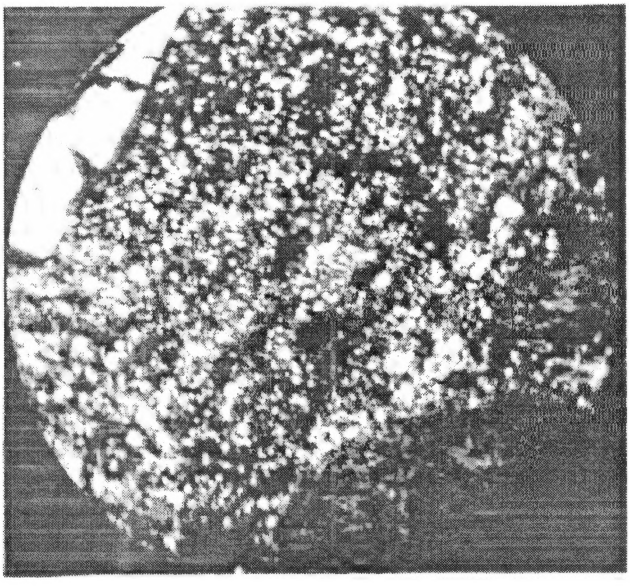


Рис. 5.1.15
1-3 - Выделения пирита (белое) и мельниковита (серое) в форме шариков («оруденелых бактерий»).
Аншлифы. 1-2: x230, 3: x120.

цемента может быть и преобладающей, и резко подчинённой. На рис. 5.1.9-5.1.15 показаны соотношения отдельных частиц, слагающих бокситы, а также разнообразные формы выделения сульфидов железа. Особенно привлекательны «шарики» пирита; отдельные исследователи называют их «оруденелыми бактериями». С уменьшением размера частиц, слагающих бокситы, т.е. по мере перехода от марких бокситов к немарким и яшмовидным, возрастает относительная роль химических процессов в их образовании. Свидетелями таких процессов являются аутигенные шамозит и пирит, о чем писали исследователи еще в 30-х годах. В дальнейшем, однако, многие авторы переоценили роль каолинита, считая его преимущественно терригенным. Фактически же в большей части бокситов каолинит мог образоваться по шамозиту, в том числе и в «тигровых» разностях. Происходит не замещение диаспора и бёмита, а выветривание (окисление и структурное преобразование) шамозита, который в эпигенетическую стадию заполнил поры и трещины в тектонически нарушенных бокситах. Возможна связь каолинита в тигровых бокситах с гидротермами низких температур.

Кратко рассмотрим генезис бокситов СУБРа, а также вопросы формирования минерального состава. В каких условиях отлагался материал красных бокситов – в континентальных, в морских или в тех и других? В 1958 году Г.И.Бушинский усомнился в правильности представлений о морском происхождении красных бокситов, о чём написал в нескольких статьях. В последующие годы он неоднократно возвращался к этому вопросу. Своими статьями о наземно-пресноводном происхождении таких бокситов Г.И.Бушинский открыл новый раунд дискуссии о генезисе, очень мало связанной с практикой поисково-разведочных и эксплуатационных работ. Аналогичные представления в работе 1978 года защищает Е.С.Гуткин, хотя раньше вместе с А.К.Гладковским (1960) он отстаивал точку зрения о накоплении всех бокситов СУБРа в морских условиях, в непосредственной близости от суши.

Суть гипотезы Г.И.Бушинского о происхождении девонских бокситов Урала сводится к следующему. Во временные водоёмы на площади карбонатных пород переносился из коры выветривания алюмосиликатный материал и отлагался в виде делювия или пролювия. В кислых условиях он бокситизировался и неоднократно переотлагался. При опускании суши размывались красные наземные бокситы и латеритная кора выветривания. Одновременно шло образование лагун и заливов. Благодаря примеси глинистого ила, обогащённого органическим веществом, красные бокситы в этих условиях переходили в серые.

О бокситизации глинистого материала на известняках задолго до Г.И.Бушинского писали в русской литературе И.И.Бок, Н.И.Архангельский, Д.В.Рыжиков. Корнями же эта идея уходит в начало XX-го столетия, ко времени зарождения первых научных представлений о бокситах (работы Тучана и Кишпатича 1905-1912 годов). Близкая точка зрения в отношении преобразования туфов в карстовых депрессиях на Ямайке была высказана В.А.Зансом в 1953 году. Хотя к вопросам генезиса в последующие годы возвращались многие, в том числе и сам В.А.Занс, детали остались невыясненными. Как подчеркнул Д.Д.Бернс (1961), для решения проблемы необходимо провести большие работы: «в настоящее время почти ничего не известно о типе выветривания и последующем перерождении этого туфового материала». Эта же проблема остаётся в повестке дня и 40 лет спустя после работы Д.Д.Бернса.

Возможности широкого выветривания алюмосиликатных минералов в карстово-болотных условиях не доказаны. «Красная земля», как остаточный материал при растворении известняков, не содержит минералов свободного глинозёма. Известно также, что латериты-бокситы формируются только на приподнятых, хорошо дренируемых участках. Если выветривание идёт выше уровня грунтовых вод, то образуются гидроксиды алюминия (непосредственно из минералов изверженных пород), а ниже уровня, при тех же условиях, стабильны глинистые минералы.

Для месторождений полуострова Гов (Северная территория, Австралия) указывается, например, что бокситы развиты на плато; уровень грунтовых вод находится ниже поверхности плато на 30 метров (Сомм, 1980). Бокситовые латериты Дарлинг Рейндж в южной части Западной Австралии расположены главным образом на высоте 250-340 м над уровнем моря, а в целом - залегают в интервале высот 250-550 м. Если эрозия чрезмерная, пишет Дж. Бейкер (1980), то поверхностные бокситы выносятся. Ослабленная эрозия и слабый дренаж приводят к стабилизации высокого уровня грунтовых вод и силификации ранее образовавшегося бокситового материала. На месторождении Дарлинг Рейндж самые высокосортные бокситы обычно ассоциируются с хорошо дренируемыми площадями с крутизной склонов 5-9° и минимальными процессами эрозии.

Придерживаясь точки зрения Г.И.Бушинского на происхождение девонских бокситов Урала, трудно объяснить залегание в нижней части рудного тела практически одинаковых по литологии и составу красных бокситов на значительном протяжении бассейна и весьма ровный рельеф рудоносной полосы после отложения таких бокситов. Перепады же глубин в известняках подошвы достигают нескольких десятков метров.

Образование красных немарких бокситов как первичных руд (маркие и яшмовидные – результат последующих изменений этих руд, а не продукты новых фаций) имели место, по Г.И.Бушинскому, на суше, в условиях разобщённых карстовых полей. «Одновременно с накоплением бокситов (после доводки разнородного материала.- Авт.) происходило и развитие карста. Одни воронки росли, другие разрушались, возникали новые, а латеритный материал неоднократно переотлагался в виде бокситовых галек, песчинок и тонкого бокситового ила» (1958_1). Явление слоистости теряет значение, хотя автор и указывает в противоречие с собой, что «ритмичность бокситонакопления объясняется, очевидно, ритмичным приносом терригенного бокситового материала» (там же).

Не проявятся и различия в минеральном составе галек и цемента. Красные бокситы в нижней части рудного тела, ассимилировавшие глинисто-карбонатный материал, не могут быть лучшими по качеству – в них повсеместно должны встречаться куски корродированного известняка и первичные алюмосиликатные продукты. Распределение минералов железа, титана, фосфора, а также носителей целого ряда малых элементов не будет равномерным по площади бассейна и т.д. О локальных рудных участках с высоким содержанием двуокиси титана говорится ниже.

Карстовые или другого происхождения воронки, которые наблюдаются сейчас, отражают далеко не первоначальные размеры, если стать на точку зрения Г.И.Бушинского. Последние должны быть во много раз больше современных – для получения одной тонны высококачественного боксита потребуется переработать несколько тонн глинистого материала. К тому же такая переработка осуществляется не путём инфильтрации растворов, а путём свободного перемешивания, перекатывания и т.д. глинистого материала, для чего потребуется дополнительный объём.

В 1964 году Г.И.Бушинский уточнил состав первичного материала, из которого образуется боксит: местами он представлял «песчанистые зёрна и более тонкие частицы известняка, хлоритизированного шлакового туфа и базальта, а также хлоритово-глинистое вещество». На основе каких данных составлена эта «первородная смесь», неизвестно. Для образования одной тонны маркого боксита потребуется, как минимум, 3-4 тонны такой смеси. А это, в свою очередь, увеличивает размеры карстовых воронок против современных в 6-8 и больше раз.

Более определённо на материнский источник бокситов Северного Урала указали П.К.Винокуров и Е.С.Гуткин (1960). Эти авторы считают, что исходными породами служили туфопорфириты, на которых обнаруживаются следы древней латеритной коры. В работе 1978 года Е.С.Гуткин подтверждает, что источником глинозёма для

девонских бокситов Северного Урала был комплекс вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород (нижние слои петропавловской и верхние слои сосьвинской свит): порфириты, туфы, туфопесчаники и др. Эти породы слагали обширную площадь к западу от нынешних бокситовых месторождений. Наши исследования согласуются с этой точкой зрения и позволяют внести коррективы в спорный вопрос о природе титановых минералов.

Во многих работах основной упор делается на крупные, хорошо диагностируемые ильменит, титаномагнетит и магнетит, содержание которых достигает местами 70-80% от объёма породы. Об этих концентрациях минералов и терригенной природе их писали А.К.Гладковский (1952), П.К.Винокуров и Е.С.Гуткин (1960), А.К.Гладковский и А.К.Шарова (1962) и др. В работе 1975 года О.Н.Огородников и А.К.Гладковский утверждают, что рудные минералы не являются терригенными: «в геосинклинальных бокситах на Урале титан связан преимущественно с пирокластическими рудными минералами и вулканическим пеплом, равно как и с небольшим содержанием двуокиси титана хемогенного происхождения». Минералы титана, согласно новой трактовке, образовались в результате метасоматического замещения пирокластических рудных зёрен кальцитом, диаспором, хлоритом. Эти авторы не согласны с тем, что силикатные породы сосьвинской свиты верхнего лудлова (S_2^2), представленные в нижней части андезито-базальтовыми и диабазовыми порфиритами, туфами, туфобрекчиями и туфоконгломератами, могли быть источником бокситового вещества. Основное возражение сводится к тому, что в силикатных породах района СУБРа рудные минералы представлены магнетитом, гематитом и гетерогенным титаномагнетитом и отсутствуют зерна гомогенного титаномагнетита, который является главным из рудных минералов в бокситах.

«Представляется маловероятным, - пишут О.Н.Огородников и А.К.Гладковский, - чтобы при латеритном процессе силикаты алюминия разложились с образованием свободных гидратов глинозема, а рудные минералы при этом остались практически свежими. Бокситы не могут иметь генетической связи с проблематичными корами выветривания еще и потому, что в основных вулканогенных и пирокластических породах, как и в коре выветривания, состав рудных минералов не такой, как в бокситах». В контексте обсуждаемого вопроса удивляет акцент на мелких частностях вещественного состава руд – локальной концентрации рудных минералов. Делаются широкие обобщения, оторванные от целого ряда других более важных вопросов бокситообразования.

Геологам Урала хорошо известно, что в подавляющей части руды, добываемой на СУБРе, содержания двуокиси титана практически постоянны: около 2%. В четырех штабелях товарной руды (65 тысяч тонн), подготовленной для Уральского алюминиевого завода и опробованной на СУБРе в январе 1980 года, содержится 2,08-2,11% TiO_2. Величина отношения $TiO_2 \cdot 10^2/Al_2O_3$ в этом объеме руды равна 3,9. Из приведенных цифр следует, что материнские породы в районе СУБРа были близкими по составу, далекими от «первородной смеси» Г.И.Бушинского. Нет оснований исключать из их числа порфириты, хотя латеритная кора на этих породах действительно не найдена. Полный размыв такой коры – характерное явление для многих бокситовых районов мира.

Пересчет анализов порфиритов (от свежих до выветрелых), которые приводят О.Н.Огородников и А.К.Гладковский (по материалам В.П.Шатрова) на товарный по глинозему состав бокситов СУБРа (53,5% Al_2O_3), показывает, что получающиеся содержания двуокиси титана достаточно близки к фактическим. Средние величины по данным пяти анализов равны: TiO_2 в порфиритах 0,71% и Al_2O_3 17,63%; в бокситах, теоретически рассчитанных, 2,13 и 53,5% соответственно; отношение $TiO_2 \cdot 10^2/Al_2O_3$ равно 4,0 и практически не отличается от того, которое приведено выше для реальных бокситов.

Выясняется, таким образом, что в бокситах именно столько TiO_2, сколько могут поставить порфириты. Нет различий и в качественном отношении – основными рудными минералами в бокситах являются магнетит и анатаз. Действительно, магнетит сильно окислен и выделить его из бокситов чрезвычайно трудно. Нам удалось это путем магнитной сепарации красного шлама, т.е. после выщелачивания глиноземных минералов в едком натре. Устраняется то противоречие, на которое указали О.Н.Огородников и А.К.Гладковский.

Локальные концентрации рудных минералов встречаются не только в бокситах СУБРа, но и в алюмосиликатных породах почвы. В северной части Кальинского месторождения бокситовое тело замещается рудными песчаниками. В табл. 5.1.7 показаны химические анализы магнитных фракций из силикатных пород и бокситов. Подтверждается тесная генетическая связь между порфиритами и бокситами. Нет оснований отходить от экзогенной природы бокситов, обусловленной латеритным выветриванием, в основе которого лежит разрыв кристаллохимической связи кремний - алюминий в первичных минералах разнообразных пород и накопление глинозема в форме гидроксидов.

Вспомним, что в 1937 году А.Д.Архангельский отрицал даже возможность существования латеритных кор. «С моей точки зрения, - писал он, - этих первичных накоплений водных окислов железа, алюминия и титана в коре выветривания никогда не было, да по-видимому, и быть не могло». К большому сожалению, прекрасная книга G. Bardossy и G.J.J.Aleva «Lateritic Bauxites» (1990) не переведена на русский язык. Возможно, что в геологических организациях России найдутся люди, которые осознают необходимость такого перевода и этим самым восстановят в отечественной литературе правду о латеритном процессе.

Большая часть минералов титана в бокситах имеет размерность до 0,01 мм. В их числе как собственные минералы изверженных пород (ильменит, титанит, рутил, анатаз и др.), так и новообразованные за счет освобождения титана из железомагнезиальных силикатов при их выветривании. По данным С.И.Бенеславского (1953), с уменьшением размера фракций содержание TiO_2 в них увеличивается. Для красного боксита СУБРа получены следующие результаты: во фракции +25 меш – 1,40%, во фракции –340 меш – 3,04%. Рудные минералы из локальных концентраций отличаются большей размерностью – до 0,3-0,5 мм, в среднем 0,1-0,2 мм. Они, как отмечено выше, тяготеют к нижней части рудного тела. Ассоциируют с сингенетичным хемогенным кальцитом и отлагались, несомненно, в морских условиях. В магнитной фракции, выделенной из бурого боксита Кальинского месторождения (проба 57-М), содержится в 3,5 раза больше кальцита, чем в валовой пробе.

Первые находки фауны в бокситовых породах Северного Урала (южная оконечность Петропавловского бассейна, правый берег р.Козьей) были сделаны А.К.Гладковским в 1942 году. В 1951 году приведены новые факты, указывающие на морское происхождение бокситов: 1) переслаивание красных и серых бокситов и 2) прослои известняков в красных бокситах (Гладковский, Шарова). Отнесение серых бокситов, залегающих в верхней части рудного тела, к нормальным морским осадкам, никем не оспаривается. Доказательства к этому многочисленны и общеизвестны: серые бокситы очень часто содержат обильную, преимущественно коралловую фауну, имеют ясно выраженную слоистость, обогащены сингенетичным пиритом, мельниковитом и шамозитом, переслаиваются с песчано-глинистыми и известковыми породами, а также постепенно в них переходят.

Если красные бокситы континентальные, как полагает Г.И.Бушинский, а серые – морские, чего он не отрицает, то где граница между ними? Она «не соответствует смене их цвета, а устанавливается по распространению морской фауны. На р.Вагран эта граница проходит в нижней части пласта серых бокситов, а на р.Ай (Южноуральский бассейн) – внутри пласта красных бокситов» (1958_1). В результате получается,

что смена континентального режима морским, связанная с изменением тектонической обстановки, никак не фиксируется. «Контакт между подгоризонтами красных и серых бокситов, - пишет Г.И.Бушинский, - обычно нерезкий, иногда ровный, а нередко волнистый карманообразный. Глубина карманов небольшая, 10-20 см, редко до 30 см... Граница между красными и серыми бокситами не отражает собой смену осаждения сначала красного, а потом серого материала, она представляет явление вторичное, возникшее в осадке или в породе» (там же).

Уточним, что смена одних бокситов другими по мощности рудного тела происходит постепенно, без перерыва в отложениях, кроме бокситов, распространенных в полосе, прилегающей к Кальинской сопке, бывшей во время бокситообразования сушей. В этой полосе отчетливо видны следы размыва красных бокситов (наличие конгломератов, присутствие разубоженных руд с содержанием кремнезема до 30% и др.). Следы перерыва, резюмирует Ю.М.Родченко, наблюдаются лишь в этой, ограниченной по площади части бассейна. «Распространять это явление на весь бассейн нет оснований, поскольку больше нигде на контакте красных и пестроцветных бокситов и в самом рудном теле не обнаружено ни конгломератов и галечников, ни других признаков размыва», хотя этот контакт вскрыт при эксплуатации месторождений на огромных площадях.

Отсутствие следов трансгрессии нижнеэйфельского моря перед отложением пестроцветного боксита на большей части территории СУБРа, что фактически признает и Г.И.Бушинский, подтверждает образование всего бокситового пласта в море. Неизвестно, какие соображения положены в основу при проведении границы. О присутствии фауны в красных бокситах Южного Урала писали В.С.Мелещенко (1947) и А.К.Гладковский с сотрудниками (1958). Возможно, данные первого автора и использованы для проведения границы внутри пласта красных бокситов. Красные же бокситы Северного Урала, подчёркивал Г.И.Бушинский (1958_2), не носят следов морского происхождения.

Летом 1959 года была обнаружена коралловая и брахиоподовая фауна в красных яшмовидных, красных немарких и красных марких бокситах на 3-м Северном руднике СУБРа. Ниже приводится наблюдавшийся нами разрез в эксплуатационной выработке – шахта 6, восстающий 8-ой южный, горизонт 55 м (снизу вверх):

1. Тёмнобурый маркий боксит – 1,8 м; известняки подошвы не вскрыты;
2. Жёлто-бурые известково-глинистые сланцы – 0,05 м;
3. Мелкообломочный боксит зеленовато-серый – 0,4 м;
4. Такой же по структуре боксит тёмнобурой окраски; в нём прослои зеленовато-серого боксита; на этих прослоях лежит боксит от тёмнобурого до зеленовато-серого с амфипорами. Общая мощность слоя 4 равна 0,75 м;
5. Выше идут бокситовые породы бурого цвета, сменяющиеся известково-глинистыми сланцами.

Близкий к этому разрез наблюдался Е.С.Гуткиным в 10-м восстающем этой же шахты. Описание его и определение фауны из красных бокситов (строматопоры, табуляты, брахиоподы) приведены в статье А.К.Гладковского и Е.С.Гуткина (1960). Были использованы и образцы, собранные нами.

Так как бокситы Южноуральского и Североуральского бассейнов имеют много общего – в условиях залегания, строении рудного тела, литологии, минералогии и химизме руд – то целесообразно дать характеристику фауны в одном месте. По данным А.К.Гладковского и др. (1958), в зеленовато-серых и красных бокситах ЮУБРа (месторождения Блиново-Каменское, Кузьмин Лог, Межевой Лог) «встречается угнетённая, преимущественно эвригалинная фауна с преобладанием гастропод. Фауна отличается мелкими размерами; стенки раковин тонки (0,1-0,2 мм);.. У брахиопод хорошо сохранилась тонкая ребристость наружной скульптуры, а у кораллов – септы

и другие элементы скелета. Стенки раковин кальцитовые, ядро бокситовое. Всё это указывает на то, что фауна залегает на месте, она не принесена и не переотложена».

О синхронности фауны красному бокситу говорит и то, что она не встречается в известняках подошвы. Отдельные её представители очень характерны для известняков кровли. «Вся совокупность особенностей фауны, встречающейся в Южноуральских бокситах, её относительная бедность, эпизодичность распространения, угнетённый облик, количественное преобладание видов, относящихся к эвригалинным группам, прибрежный её характер, - указывает на то, что соответствующие бассейны не были нормальными морскими. Это могли быть, как полагает В.Д.Наливкин (1947), прибрежные мелководные участки моря, полузамкнутые заливы и т.д. при весьма низменных плоских берегах. На это указывает и тот факт, что там, где встречается фауна, отсутствует грубообломочный материал.

Все группы животных, представители которых встречаются в бокситах, равно как и в породах, тесно связанных с бокситами (амфипоры, кораллы, брахиоподы, пелециподы, гастроподы, панцырные рыбы, криноидеи и наутилиды), были в палеозое обитателями мелководной неритовой зоны моря. Убедительным свидетельством мелководности морского бассейна, где образовались бокситы, является разнообразие групп организмов при резком преобладании представителей немногих групп (как в данном случае гастропод), что всегда характеризовало наиболее мелководные морские условия.

В слоях, непосредственно перекрывающих бокситы, а также частично перемежающихся с ними, иногда в массовом количестве встречаются стебли наземных растений (Psilophytales). В таком виде они тоже могут указывать только на прибрежные мелководные условия. Кроме того, известно, что бокситы всегда залегают с перерывом на нижележащих толщах; таким образом, они являются своеобразным базальным горизонтом наступающего, т.е. наиболее мелководного моря».

О своих находках фауны в красных бокситах Блиново-Каменского месторождения ЮУБРа сообщили И.С.Делицин, Е.П.Кинева и Ж.С.Кутейникова (1974). Эти авторы повторили всё то, о чём говорится в статье А.К.Гладковского и др., но «забыли» указать первоисточник.

В красных бокситах СУБРа (марких, немарких, яшмовидных) непереотложенная морская фауна строматопор, табулят и брахиопод была найдена в 1959 году на 3-м Северном руднике (шахта 6, горизонт 40 м, восстающие 3, 8, 10, 12) по всему разрезу рудного тела. Красные бокситы, в том числе типичные маркие, с морской фауной были встречены также в отвалах шахт 5, 6 и 12. «Учитывая прибрежно-морское происхождение красных бокситов, - пишут А.К.Гладковский и Е.С.Гуткин (1960), - их среднюю небольшую мощность (2-5 м), по сравнению с вмещающими известняковыми осадками и прерывистое распространение, следует считать, что морская фауна в них встречается отнюдь не реже, чем в известняках».

Объявив точку зрения А.Д. Архангельского, Д.В Наливкина, А.К.Гладковского и других исследователей об отложении вещества девонских бокситов Урала в морских условиях (включая заливы, лагуны и пр.) ошибочной, Г.И.Бушинский никаких новых фактов не привёл. Он, по-существу, ограничился лишь повторением чужих мыслей, высказанных намного раньше. Вслед за ним пошёл Е.С.Гуткин. Сотрудничая с А.К.Гладковским, он разделял взгляды на генезис своего учителя; сотрудничая с Г.И.Бушинским, стал ярым приверженцем нового учителя. Красные маркие и слабомаркие бокситы с фауной брахиопод и кораллов, описанные в статье 1960 года, Е.С.Гуткин, спустя 18, лет объявляет нетипичными и занижает их мощность. Далее он пишет: «Линзы известняков среди красных и серых бокситов, сдвоенные разрезы рудного тела, фауна в локальных участках рудных залежей – все это указывает на изменяющуюся фациальную обстановку при рудообразовании. Следовательно, нельзя

пренебрегать находками фауны в бокситах, но и не следует делать из этих фактов чрезвычайных сообщений».

Итак, если следовать за Е.С.Гуткиным, то в каждом разрезе рудного тела надо находить убедительные доказательства морского генезиса бокситов. При их отсутствии – тут же объявлять бокситы континентальными осадками. С такой логикой и известняки без фауны «окажутся» наземно-пресноводными образованиями. Именно об этом ранее писал Е.С.Гуткин: «Почему, спрашивается, для обоснования морского происхождения красных бокситов необходимы находки фауны на каждом шагу? Ведь многие известняковые толщи на Урале еще более бедны фауной, чем девонские красные бокситы, хотя сомнения о морском происхождении первых не возникают» (Гладковский, Гуткин, 1960).

Представления Е.С.Гуткина (1978) о фациальных условиях формирования девонских бокситов на восточном склоне Северного Урала полностью «совпадают» с представлениями Г.И.Бушинского. Отложение красных бокситов (марких, немарких и яшмовидных) происходило на суше «в условиях обширной прибрежной равнины, с развитым и продолжавшим развиваться карстовым рельефом... К концу формирования среднего подгоризонта бокситов... процессы карстообразования прекратились и местами бокситы отлагались в зоне прибрежного морского мелководья (заливах, проливах, лагунах и др.). Зеленовато-серые бокситы верхнего подгоризонта руд формировались при продолжавшейся трансгрессии моря в типичных прибрежно-морских условиях».

В забоях, окрашенных окислами железа, фауна практически не видна. Она может быть обнаружена лишь в свежих сколах при хорошей освещённости. «Чрезвычайная редкость» находок фауны в красных бокситах не отражает фактической её распространённости.

Из приведенных материалов по СУБРу можно сделать следующие выводы.

1. Формирование бокситов происходило за счёт размыва зрелой коры выветривания латеритного типа, развитой на эффузивных породах района основного состава.
2. Материал отлагался в мелководных участках моря на закарстованной поверхности известняков.
3. С углублением бассейна осадконакопления и постепенным истощением латеритного покрова маркие бокситы сменялись немаркими, а последние – пестроцветными.
4. Диаспоровый состав бокситов – результат старения изначального гиббситового материала в специфических условиях морской среды.
5. В марких бокситах, как наиболее типичных для СУБРа, соотношение алюминия, железа, титана и скандия близко к тому, которое существовало в материнских породах района. Этот вывод детально рассматривается ниже.

Уже в начале 60-х годов в литературе указывалось, что бокситы являются важным сырьём на скандий, однако содержания по конкретным месторождениям не приводились, а кларк скандия определялся величиной 10 г/т. В работе Л.Ф.Борисенко 1989 года кларк для земной коры заметно повышен (16,6 г/т), как и содержание скандия в бокситах разных месторождений – от 20 до 50 г/т. Если принять коэффициенты накопления алюминия и скандия в бокситах по отношению к их кларкам в земной коре равными 3,0, то среднее для алюминия будет 24,3% (45,9% Al_2O_3), скандия – 50 г/т и отношение $Sc \cdot 10^4/Al$ - 2,06.

Сведения по скандию в бокситах СУБРа, имеющиеся в двух работах Е.С.Гуткина (1968, 1970), в силу небольшого количества анализов и специфически решаемых задач, не представляют практического интереса. Что же касается данных Е.С.Гуткина в работе 1978 года, то они ошибочны. О серьёзных вещах автор пишет без должной ответственности. Приводятся результаты на уровне полуколичественно-

го спектрального анализа. В породах, генетически связанных с бокситами СУБРа, 0,0013-0,0053% Sc, т.е. больше чем в бокситах – 0,0002-0,0050%, при среднем в красных разностях 0,0017-0,0025% (110 анализов) и пестроцветных 0,0015- 0,0020% (также 110 анализов). Эти цифры не требуют комментариев - они находятся на уровне кларка.

Получается, что скандий в бокситах не концентрируется, а выносится при латеритном выветривании. Вывод о том, что «скандий в бокситах связан с алюминием, окисным и закисным железом, которые входят в состав диаспора, бёмита, каолинита, гематита и хлоритов», ничего не проясняет. Совершенно не корректны и эксперименты по обработке бокситов в 25%-ной HCl. Если в красных и зеленовато-серых бокситах содержания Sc не превышают 50 г/т, как указано выше, то в экспериментальных пробах равны 54-90 г/т – 7 проб и 29-50 – 4 пробы. Чем объясняются такие расхождения? В одинаковых по составу пробах содержания разнятся в 3 раза.

При обработке бокситов соляной кислотой в раствор переходят и железо, и алюминий, и скандий. В этом случае можно говорить лишь о скорости разложения их носителей, но никак не о формах присутствия скандия. В щелочных условиях глинозёмных заводов в раствор переходит алюминий из его гидроксидов, а железо в форме гематита и других минералов выводится с красным шламом. В последнем накапливается скандий, т.е. этот элемент нейтрален по отношению к минералам свободного глинозёма.

«Уверенно можно говорить о кристаллохимической связи скандия и алюминия», - утверждает Е.С.Гуткин. Наш вывод прямо противоположен – скандий не входит ни в диаспор, ни в бёмит. Об изоморфизме $Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ в этих минералах не может быть речи. Возможно, что скандий входит в кристаллическую решётку шамозита. Именно этот минерал является основным носителем кремнезёма в бокситах СУБРа. На одной странице своей работы Е.С.Гуткин уверяет, что скандий «изоморфно входит в кристаллическую решётку глинозёмных минералов и каолинита, замещая в них алюминий», на другой странице уверяет, что «скандий в форме собственной гидроокиси парагенетически связан не только с железом, но и с алюминием». В целом, Е.С.Гуткин не внёс в геохимию скандия в бокситах ничего нового и со времени работы В.М.Гольдшмидта и К.Петерса (1931) не продвинулся ни на шаг.

Интересные соображения о геохимии скандия в бокситах, углях и других осадочных образованиях приводят К.Ф.Терентьева (1959) и В.В.Щербина (1960). Они во многом более правильные, чем у Е.С.Гуткина, хотя авторы и располагали очень небольшим количеством аналитических данных. В обобщённом виде сведения опубликованы В.В.Щербиной в работе 1964 года. Приведем те положения, которые с нашей точки зрения заслуживают внимания и дальнейшего развития.

1. Весьма ценна ссылка на работу Д.М.Шоу 1954 года. В пелитовых породах США, по этому автору, среднее содержание скандия равно 14 г/т при интервале 6,4-51 г/т (155 анализов). На удивление точно было выведено и среднее содержание скандия в изверженных породах – 15 г/т, тогда как большинство исследователей принимало цифру в 6 г/т. Подчёркнута значительная разница между содержаниями скандия в меланократовых (21,5 г/т) и лейкократовых (6,7 г/т) полосах гнейсов, образовавшихся при метаморфизме глинистых пород. Этим самым темноцветные минералы определялись как приоритетные по скандию.

2. Накопление скандия в бокситах связано с лёгкой гидролизуемостью его растворимых солей. В осадке оказываются труднорастворимые основные соли или гидроксид $Sc(OH)_3$.

3. Обращено внимание на миграцию скандия под влиянием органических кислот.

4. Неравномерное содержание скандия в ингредиентах углей объясняется их разными сорбционными свойствами.

5. В целом в осадочных породах скандий соосаждается из ненасыщенных растворов также по законам сорбции.

6. Бокситы содержат, по К.Ф.Терентьевой, от 10 до 90 г/т Sc. Максимум в 600 г/т, который приводит В.В.Щербина, скорее всего относится к органогенным глинам среди бокситовых пород.

7. Указание, что скандий концентрируется в сидеритизированных разностях бокситов и в бурых железняках, ошибочное.

8. «Закономерности распределения скандия в углях могут быть познаны в результате изучения химии органических соединений гуматного типа и физико-химических законов его сорбции» (Щербина, 1964).

Хотя запасы скандия в осадочных образованиях несравненно выше, чем в рудах эндогенного происхождения, тем не менее технология его извлечения разрабатывалась в первую очередь для касситеритов, вольфрамитов и редкоземельного сырья (в основном тантало-ниобатов). Вплоть до наших работ на бокситовых месторождениях Казахстана органогенные глины оставались вне поля зрения технологов.

К.Ф.Терентьева, как и многие другие научные работники геологического профиля, не избежала увлечения ионным потенциалом и объединения совершенно разных элементов под крышей «гидролизатов». Эта величина, введённая в науку Картледжем в 1928 году, как отношение заряда катиона к его радиусу (z/r), является весьма условной в определении прочности связей в структурах Me-O-H. Накопление в бокситах разных по валентности элементов (Be^{2+}, Fe^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Nb^{5+} и др.) никак не укладывается в рамки образования нерастворимых гидроксидов в силу предполагаемой прочности взаимодействия $Me^{n+} + nOH^-$. Несмотря на такой сомнительный перечень «родственников» в зоне гипергенеза, объединённых по величине $2<z/r<7$ (от 3,61 у Sc^{3+} до 6,25 у Ti^{4+}; у Nb^{5+} 7,58; ионные радиусы в этих расчётах приняты по Белову и Бокию), К.Ф.Терентьева правильно определила многообразие путей накопления редких элементов в бокситах, отмечая и роль органики, которая «в процессе бокситообразования легко адсорбирует некоторые элементы, а также образует с ними сложные комплексные соединения».

Для скандия основной формой нахождения в бокситах считается изоморфное присутствие в составе второстепенных компонентов (хлориты, гидрослюды и др.), а не совместное осаждение с алюминием и железом и не изоморфизм по принципу $Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ и $Sc^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$. Понятно, что 45 лет назад исследователи имели в своём распоряжении очень мало точных анализов на редкие элементы и в значительной мере намечали лишь ориентиры для последующих работ. Указание на собственный гидроксид скандия в бокситах, мимо которого не прошёл и В.В.Щербина, было замечательным предвидением В.М.Гольдшмидта. Мы склоняемся к основной форме не в виде $Sc(OH)_3$, а ScOOH, изоструктурной с бёмитом.

Много ценных замечаний о причинах накопления редких металлов в осадочных месторождениях имеется в статье К.Краускопфа (1955). Располагая весьма ограниченным фактическим материалом, этот автор, как и В.В.Щербина, считал свои выводы предварительными. Приведём их в той части, которая соприкасается с нашими исследованиями. Несомненно, по Краускопфу, обогащение редкими металлами органических осадков. И в новом столетии такие осадки требуют серьёзного изучения. «Процессы адсорбции и органические процессы, - подчёркивает К.Краускопф, - имеют для концентрации редких металлов большее значение, чем осаждение, но их количественная перспективная оценка пока ещё невозможна». За 50 лет эти вопросы не получили должного освещения в литературе. В гидроксидных осадках основных элементов, как и предполагал К.Краускопф, значительная часть редких металлов может находиться в виде адсорбированных ионов. Для скандия и галлия, о чём писал ещё в 1937 году В.М.Гольдшмидт, вероятно присутствие в таких осадках собственных гидроксидов.

Пять наиболее важных факторов необходимо учитывать, по Краускопфу, при изучении осаждения: 1) температуру и давление; 2) концентрацию редких металлов в растворе; 3) концентрацию других ионов; 4) характер ионов редких металлов и других присутствующих ионов (сюда входят величины ионных потенциалов элементов, свойства раствора, определяемые его pH, свойства металла и раствора, определяемые Eh – редокс-потенциалом); 5) растворимость различных возможных соединений. Мы повторяем эти факторы в связи с тем, что геохимию зоны гипергенеза многие авторы рассматривают лишь через призму изоморфных замещений ионов, близких по заряду и ионному радиусу.

Ионам чаще всего приписывается валентность, определяемая положением металлов в периодической системе, без учёта того, могут ли существовать такие ионы в конкретных условиях. Укажем, например, что алюминий в растворах с различным значением pH может быть в виде (без учета гидратной оболочки) Al^{3+}, $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)^-_4$ (выпадает в осадок $Al(OH)_3$); то же для скандия и галлия: Sc^{3+}, $ScOH^{2+}$, $Sc(OH)_2^+$, Ga^{3+}, $GaOH^{2+}$, $Ga(OH)_2^+$, $Ga(OH)^-_4$, $Ga(OH)_5^{2-}$, $Ga(OH)_6^{3-}$ (в осадке $Sc(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$, изменяющиеся при старении до моногидроксидов). В природных условиях величина pH находится чаще всего в пределах значений 5-9 и, как считает Блумер, ограничивается буферной системой CO_2-HCO_3^--$CaCO_3$. Значения Eh (обычно от –0,5 до +1 В) определяют, какие из ионов металлов могут существовать в условиях осадконакопления.

В геологической жизни бокситов важную роль играет растворение. Если в месторождениях СУБРа всё железо преимущественно в форме гематита и пирита (в меньшей мере в составе шамозита) осталось на месте, то из бокситов Амангельдинской группы месторождений миллионы тонн железа вынесены. В результате образовались серовато-белые и молочно-белые бокситы и каолинитовые глины, запасы которых превосходят запасы железистых бокситов. Но и в последних, как мы считаем, нарушен первичный баланс между Al_2O_3 и Fe_2O_3 из-за частичного выноса последнего. Мощное воздействие испытал на себе и скандий, перешедший из бокситов в органогенные глины под влиянием гуминовых кислот. Такой переход возможен лишь в случае, если скандий находился в форме собственного гидроксида, а не изоморфно в кристаллической решётке гиббсита.

В бокситах СУБРа, по нашей версии, алюминий, железо, титан, цирконий, скандий, галлий сохранили в основном изначальное соотношение, бывшее в материнских породах, тогда как при выносе железа из бокситов упомянутой группы месторождений Казахстана произошло резкое изменение в соотношении указанных шести элементов. Влияние органических кислот на основные минералы бокситов плохо изучено. Ещё меньше данных о механизме накопления редких элементов в органических продуктах. Схема замещения алюминия скандием ($Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$) в органогенных глинах с гиббситом не может быть принята, так как скандия нет в минералах глинозёма; нет в таких глинах и железа, для объяснения изоморфизма $Sc^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ или $2Sc^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$. Исследования низкого качества лишь создают видимость решения того или иного вопроса, хотя в основе своей повторяют архивные выводы, как раз и нуждающиеся в тщательной проверке.

В процессе выветривания – от материнских пород до латеритов – протовещество проходит стадии растворения, образования коллоидов и, наконец, твёрдых частиц. В дальнейшем, по мере переноса латеритного материала и формирования осадочных бокситов, перечисленные стадии повторяются с преобладанием в водных потоках твёрдых частиц разной крупности. Минералы алюминия и железа (гиббсит, каолинит, гематит) в основном хорошо раскристаллизованы. При диагенезе (в широком понимании этого термина) продолжается укрупнение частиц, возникают и новые минералы за счёт дегидратации и восстановительных процессов. Гиббсит переходит в моногидроксиды, а гематит – в пирит, марказит, мельниковит, в других случаях – в сиде-

рит, шамозит. В бокситах могут находиться также корунд (аутигенный), маггемит, гётит, гидрогётит, лепидокрокит, а из числа акцессорных – чаще всего магнетит, ильменит, анатаз, рутил.

Бокситы СУБРа, представленные в основном маркими, яшмовидными и пестроцветными (с FeS_2) разностями, являются хорошим объектом для постановки экспериментов по выяснению форм нахождения скандия. В первую очередь должен быть решён вопрос, как соотносятся минералы железа со скандием. По нашему мнению, уже в латеритной коре скандий и галлий формируют свои гидроксиды, т.е. их связь с алюминием и железом парагенетическая.

Если рассматривать яшмовидные бокситы, как бывшие коллоидные образования с громадной поверхностью частиц, то они в большей степени, чем другие литологические разности, должны адсорбировать скандий в ионных формах. В действительности, во всех разностях бокситов примерно равное количество скандия, о чём подробно говорится ниже. Степень замещения (а следовательно, и сила сорбции) ионов различного размера, указывает К.Краускопф, зависит от столь многих причин, «что нет ни одного правила, которое было бы достаточно обосновано и применимо даже для относительно простых ионов щелочной и щелочноземельной групп. Еще меньше данных относительно металлов промежуточных групп».

Наши исследования показывают, что чистые (близкие к мономинеральным) гиббсит и каолинит практически не содержат редких элементов, т.е. посторонние ионы не допускаются в кристаллическую решётку этих минералов и не адсорбируются их поверхностью. В щелочных растворах глинозёмного производства на УАЗе скандий не фиксируется. Это подтверждает, по нашему мнению, его отсутствие также в диаспоре и бёмите, которые составляют основу бокситов СУБРа.

«Некоторое повышенное содержание редких металлов в углеродистых осадочных отложениях, по-видимому, вызвано адсорбцией катионов органическими коллоидами, которые обычно имеют отрицательный заряд», - пишет К.Краускопф. Окислы железа и алюминия в большинстве случаев осадконакопления образуют положительно заряженные коллоиды.

Не совсем ясна роль акцессорного магнетита в отношении редких металлов в зоне гипергенеза. С одной стороны, этот минерал может содержать в своей решётке такие металлы, с другой, при окислении до маггемита, может служить затравкой для кристаллизации гидроксидов скандия и галлия. Если за среднее содержание магнетита в материнских породах принять 1,5-2,0 %, то в бокситах его будет в 3 раза больше, т.е. 4,5-6,0 %, в значительной мере окисленного. Возможно, именно это количество и обеспечивает магнетизм бокситов, хотя в литературе допускается образование маггемита также по лепидокрокиту и гётиту.

Магнитная фракция из бокситов СУБРа, выделенная нами из красного шлама на УАЗе, содержит до 200 г/т скандия, тогда как в слабо изменённом терригенном магнетите из Кальинского месторождения его 50-60 г/т. По Л.Ф.Борисенко (1989), в магнетите 10-30 г/т Sc и в титаномагнетите 20-70 г/т. Эти содержания являются, очевидно, характерными. Они повторяются и в наших анализах магнетита из Качканарского месторождения на Урале и магнетита из разных точек Тургайского прогиба в Казахстане.

Обратимся теперь к фактическому материалу по СУБРу. Сводные анализы В.А.Тенякова в нашей обработке показаны в табл. 5.1.1. Из них следует, что в андезитовых порфиритах и туффитах, по которым вероятно образование бокситов региона, скандий содержится в пределах 12-20 г/т, т.е. на уровне кларка для земной коры. Ориентировочные расчёты показывают, что при соотношении эффузивного материала и осадочно-вулканогенного 4:1 обеспечивается уровень содержаний основных и малых элементов в бокситах при коэффициенте накопления около трёх. Постоянство величины $Sc \cdot 10^4/Al$ в бокситах, аллитах и сиаллитах (1,6-1,8) является свидетельством

Таблица 5.1.1

Скандий в бокситах и смежных с ними породах СУБРа, вес.% (по материалам В.А.Тенякова)

Наимено-вание	Интервал		Число проб	Средние содержания					$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc			
Бокситы:											
1)	<15	>70	7	2,15	3,03 (1,82)	73,42 (38,84)	5,22	0,0040	34,15	1,03	2,20
2)	"	>60<70	21	4,36	2,35 (1,41)	63,06 (33,36)	14,84	0,0055	14,46	1,65	3,90
3)	"	>50<60	54	6,11	2,09 (1,25)	55,64 (29,43)	20,13	0,0052	9,11	1,77	4,16
4)	"	>40<50	30	9,31	1,76 (1,06)	44,87 (23,74)	24,28	0,0041	4,82	1,73	3,87
Аллиты:											
1)	>15<25	>40<50	12	17,22	1,89 (1,13)	44,07 (23,31)	20,62	0,0042	2,56	1,80	3,72
2)	>15<30	>25<40	17	24,15	1,61 (0,97)	33,07 (17,49)	21,83	0,0032	1,37	1,83	3,30
Сиаллиты	>30<40	>25<35	8	34,26	1,48 (0,89)	28,81 (15,24)	14,13	0,0026	0,84	1,71	2,92
Андезитовые порфириты			3	52,79	0,71 (0,43)	16,62 (8,79)	8,92	0,0020	0,315	2,28	4,65
Туффиты			16	44,87	0,61 (0,37)	24,17 (12,79)	5,57	0,00124	0,539	0,97	3,35

параллельного накопления этих двух металлов. Восьмикратное изменение содержаний кремнезёма (4,4-34,3%) не сказывается на отношении скандия к алюминию. Только при значительном выносе железа из бокситов выносится и скандий. Величина его отношения к алюминию в этом случае опускается до 1,0. По миграционной способности скандий занимает промежуточное положение между алюминием и железом (Fe > Sc > Al). Если за эталон устойчивости принять TiO_2, то окажется, что в процессе формирования бокситов с Al_2O_3 больше 70% вынесено около 40 отн.% скандия и 70-80 отн.% железа.

Данными табл. 5.1.2 также подтверждаются низкие содержания скандия в маложелезистых бокситах. Только в пробе с $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 9,90% отношение $Sc\cdot10^4/Al$ равно 1,55; в других же пробах оно в 1,5-2,0 раза меньше. Из табл. 5.1.1 следует, что в бокситах с $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 15-25% скандий-алюминиевое отношение строго выдерживается, хотя в них резко меняется и общее содержание диаспора и бёмита и их отношение к глинистым минералам. Не влияют на параэлементную величину и разные формы железа – в виде окисных и сульфидных минералов. Этот вопрос детальнее рассматривается ниже.

Таблица 5.1.2

Скандий в аллитах (бокситах) СУБРа с низким содержанием $Fe_2O_3^{o\cdot}$, вес.%
(по материалам В.А.Тенякова)

№ п/п	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o\cdot}$	$Sc\cdot10^{-3}$	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$
1	34,40	1,65 (0,99)	44,70 (23,65)	4,50	2,7	1,30	1,14	2,73
2	32,05	1,85 (1,11)	44,80 (23,70)	5,85	1,8	1,40	0,76	1,62
3	24,00	2,12 (1,27)	54,10 (28,62)	2,61	2,0	2,25	0,70	1,57
4	16,90	2,17 (1,30)	55,04 (29,12)	9,90	4,5	3,26	1,55	3,46
5	16,47	2,73 (1,64)	57,20 (30,26)	6,80	3,1	3,47	1,02	1,89
6	16,52	2,62 (1,57)	60,16 (31,82)	4,17	3,1	3,64	0,97	1,97

В итоге можно сделать вывод, что скандий, алюминий и железо параллельно накапливались в латеритной коре и в соответствующих количествах сохранились в бокситах СУБРа. С выносом железа начинает выноситься и скандий, достигая минимума в 20-30 г/т при $Fe_2O_3^{o\cdot}$ около 5%, несмотря на высокие содержания глинозёма в пробах. В качестве прогноза можем заметить, что в бокситах, подвергшихся в стадию эпигенеза кислотному воздействию, и, как следствие, обеднённых по железу, скандия будет мало, независимо от общего содержания алюминия и его минеральных носителей (диаспора, бёмита, гиббсита, корунда, каолинита). Содержание акцессорных минералов в бокситах невелико (обычно на уровне 5%) и существенного вклада в баланс скандия они не оказывают, хотя в красных шламах накапливаются и роль их как носителей скандия возрастает.

В андезитовых порфиритах Северного Урала, как первоисточнике бокситов, по данным анализов 5 проб, содержания компонентов следующие (вес.%): SiO_2 47,11; TiO_2(Ti) 0,88(0,53); Al_2O_3(Al) 19,35(10,24); $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 11,06; Sc 0,0022; отношения компонентов равны: Al_2O_3/SiO_2 0,411; $Sc\cdot10^4/Al$ 2,15 и $Sc\cdot10^3/Ti$ 4,15. Полученные цифры относятся к порфиритам, затронутым выветриванием, чем и объясняется небольшая разница в результатах, приведённых выше по материалам В.А.Тенякова. Что касается

бокситов, то содержания скандия в группах проб, выделенных по глинозёму, у нас немного выше – примерно на 10 г/т (табл. 5.1.3). По четырём штабелям руды получены такие результаты (вес.%): SiO_2 3,15; TiO_2 2,07; Al_2O_3 54,29; $Fe_2O_3^{o.}$ 21,50 и Sc 0,0063;отношения компонентов: Al_2O_3/SiO_2 17,23; $Sc\cdot10^4/Al$ 2,19 и $Sc\cdot10^3/Ti$ 5,08. Средние цифры по 71 пробе бокситов следующие (вес.%): SiO_2 4,97; TiO_2 2,02; Al_2O_3 55,60; $Fe_2O_3^{o.}$ 17,48 и Sc 0,0060; кремнёвый модуль 11,19; $Sc\cdot10^4/Al$ 2,04 и $Sc\cdot10^3/Ti$ 4,96.

Таблица 5.1.3

Скандий в бокситах СУБРа, вес.%, наши данные

Интервал по Al_2O_3	Число проб	Средние содержания					$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$
		SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o}$	$Sc\cdot10^{-3}$			
>70	6	2,56	2,54 (1,53)	72,79 (38,51)	4,81	4,9	28,43	1,27	3,20
>60<70	12	4,33	2,32 (1,39)	62,86 (33,25)	10,82	6,7	14,52	2,02	4,82
>50<60	33	4,48	2,00 (1,20)	55,64 (29,43)	19,42	6,4	12,42	2,17	5,33
>40<50	20	6,89	1,73 (1,04)	46,03 (24,35)	22,09	4,7	6,68	1,93	4,52

Приняв эти данные как достоверные для всего СУБРа, соотнесём их с соответствующими данными по материалу относительно свежих порфиритов у В.А.Тенякова. Получим в итоге коэффициенты накопления титана 2,85; алюминия 3,35; железа 1,96 и скандия 3,00. Из этих цифр можно заключить, что по сравнению с титаном имеет место привнос алюминия и скандия – около 15 и 5 отн.% соответственно, при выносе железа около 30 отн.%. Возможно, что другие авторы, с учётом процентного соотношения разностей материнских пород для региона, получат другие цифры. Скорее всего, они будут мало отличаться от наших.

По материалам В.А.Тенякова, цифры по скандию в бокситах ниже наших, однако геохимическая специфика поведения скандия проявляется в обоих подсчётах однозначно. Четыре из пяти рассматриваемых элементов – титан, алюминий, железо, скандий – присутствуют в бокситах благодаря парагенетической ассоциации. Эта общность сохраняется до тех пор, пока железо, как элемент с максимальной подвижностью из квартета, не начинает выноситься. А происходит это в кислых условиях, которые способствуют частичному выносу и скандия. На примере бокситовых пород (табл.5.1.4) отчётливо заметна связь скандия с алюминием, вне зависимости от того, входит ли последний в глинистые минералы или в гидроксиды.

Рассмотрим более подробно содержания скандия в бокситах разного минералогического состава. Напомним, что основными глинозёмными минералами являются диаспор, бёмит и шамозит, а из железистых – гематит и пирит. Из 33-х проб с Al_2O_3>50<60% (на эту группу приходятся основные запасы месторождений СУБРа) диаспор присутствует в 18 из них, диаспор и бёмит – в 8, бёмит и диаспор – в 5 и только бёмит – в 2-х. Содержания скандия в 18-ти пробах с диаспором и в 15-ти остальных находятся на уровне среднего – 64 г/т, т.е. минералы свободного глинозёма и скандий индифферентны.

На примере бокситов Тимана также можно показать, что содержания скандия не зависят от соотношения минералов глинозёма и от кремнёвого модуля (табл. 5.1.5). В пробе Л-3 самое низкое отношение глинозёма к кремнезёму – 2,81, а в пробе Л-6 – самое высокое – 12,27, тогда как скандия в них одинаковое количество – 45-46 г/т. Заметим также, что в последней пробе на 15% Al_2O_3 больше, чем в Л-3. Смешанный состав бокситов (каолинит, шамозит, бёмит, диаспор, плюс минералы железа и тита-

на) оставляет большие возможности для фантазий об изоморфизме скандия с алюминием,железом, титаном. Однако эти «возможности» значительно сокращаются, когда начинается разделение минералов в лабораторных или заводских условиях.

Таблица 5.1.4

Скандий в бокситовых породах СУБРа, вес.%, наши данные

№№ п/п	SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o\cdot}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$
1	4,84	1,05 (0,63)	24,72 (13,08)	42,84	0,0029	5,11	2,22	4,60
2	7,05	0,86 (0,52)	28,52 (15,09)	26,42	0,0032	4,05	2,12	6,15
3	43,99	0,69 (0,41)	33,89 (17,93)	5,71	0,0030	0,77	1,67	7,32
4	44,32	0,70 (0,42)	34,09 (18,03)	5,71	0,0024	0,77	1,33	5,71
5	40,81	0,75 (0,45)	34,57 (18,29)	7,00	0,0032	0,85	1,75	7,11
6	19,96	1,43 (0,86)	36,16 (19,13)	18,22	0,0043	1,81	2,25	5,00
7	38,15	0,91 (0,55)	36,32 (19,21)	9,37	0,0035	0,95	1,82	6,36
8	3,42	1,40 (0,84)	36,65 (19,39)	33,70	0,0040	10,72	2,06	4,76
9	18,22	1,60 (0,96)	38,95 (20,60)	19,00	0,0042	2,14	2,04	4,38
10	24,67	1,88 (1,13)	39,49 (20,89)	19,95	0,0037	1,60	1,77	3,27
11	24,76	1,42 (0,85)	39,94 (21,13)	13,10	0,0043	1,61	2,04	5,06
12	30,67	2,30 (1,38)	47,73 (25,25)	1,75	0,0040	1,56	1,58	2,90

Современный уровень экспериментальной техники не позволяет выделить многие собственные минералы редких элементов с размерностью частиц меньше 0,001 мм из такой же по крупности основной массы бокситов. Однако косвенные доказательства всё больше и больше подталкивают исследователей к поиску таких минералов, о чём В.М.Гольдшмидт писал ещё в 30-е годы, т.е. на заре геохимии. Именно это указание позволит разобраться в сложных взаимоотношениях основных и малых элементов в бокситах и в целом – в гипергенных продуктах. Образование последних идёт при низких температурах и растянуто во времени с широкими возможностями для каждого элемента проявить свои индивидуальные свойства, а не общие, определяемые их положением в периодической системе.

В табл. 5.1.4 представлены пробы, значительно различающиеся по содержанию железа, – 1,75-42,84% $Fe_2O_3^{o\cdot}$ Скандий прямо не реагирует на эту вариацию. Содержания его изменяются в зависимости от алюминия. Тем не менее на стадии эпигенеза, когда железо выносится, уходит частично и скандий; величина Sc/Al отношения понижается. На примере проб, которые флотировались, также обнаруживается лишь связь скандия с алюминием (табл. 5.1.6).

Изучение многих десятков проб бокситов СУБРа и ЮУБРа методом рентгеновского анализа показало, что основным минералом-носителем кремния является шамозит. Каолинит в бокситах с глубоких горизонтов встречается очень редко.

Таблица 5.1.5

Скандий в бокситах Тимана, различающихся по минералогическому составу, вес.%
(по материалам В.А.Тенякова: анализы на основные компоненты выполнены в ВИМСе,
на скандий – в ИМГРЭ, лаборатория в Бронницах)

№№ проб	Характеристика	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	H_2O^+	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Л-1	Боксит красный мелко-обломочный каолинит-шамозит-бёмитовый	10,08	3,04	42,60	23,92	6,54	0,39	1,27	11,22	0,0040	4,23	1,77	2,20
Л-2	Боксит красный неравномерно-обломочный шамозит-бёмитовый	6,05	3,23	47,36	25,35	4,60	0,22	0,56	11,64	0,0046	7,83	1,84	2,37
Л-3	Боксит светлобурый мелкообломочный каолинит-бёмитовый	15,50	3,96	43,60	16,08	4,28	0,43	1,10	12,79	0,0045	2,81	1,95	1,89
Л-4	Боксит розовато-серый пятнистый каолинит-бёмитовый	11,80	2,62	48,57	19,88	1,62	0,32	0,69	12,78	0,0059	4,12	2,30	3,76
Л-5	Боксит бурый структурный каолинит-диаспоровый	9,40	2,96	48,35	22,16	2,04	0,30	0,78	12,76	0,0059	5,14	2,31	3,31
Л-6	Боксит красновато-бурый, близкий к маркому, диаспор-бёмитовый	4,76	3,21	58,40	19,04	0,93	0,20	0,30	12,66	0,0046	12,27	1,49	2,38

Таблица 5.1.6

Скандий в пробах, после разделения их флотацией, вес.%
(И – исходная проба, К – сульфидный концентрат, Х – хвосты)

№№ проб	Материал	Al_2O_3 (Al)	Fe		Sc	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$
			$Fe_2O_3^{o\cdot}$	в пересчёте на FeS_2		
1	И	34,50 (18,25)	32,22	48,43	0,0038	2,08
	К	8,36 (4,42)	50,81	76,37	0,0010	2,26
	Х	54,28 (28,71)	18,19	27,34	0,0063	2,19
2	И	36,65 (19,39)	33,70	50,65	0,0040	2,06
	К	11,48 (6,07)	50,57	76,01	0,0015	2,47
	Х	63,16 (33,41)	16,14	24,26	0,0067	2,01
3	И	43,45 (22,93)	27,57	41,44	0,0050	2,18
	К	24,54 (12,98)	40,10	60,27	0,0026	2,00
	Х	62,64 (33,14)	15,12	22,73	0,0070	2,11
4	И	40,77 (21,57)	22,50	33,82	0,0040	1,85
	К	16,44 (8,70)	41,34	62,13	0,0014	1,61
	Х	53,76 (28,44)	12,36	18,58	0,0055	1,93
5	И	50,27 (26,59)	21,97	33,02	0,0053	1,99
	К	10,44 (5,52)	57,05	85,75	0,0010	1,81
	Х	57,34 (30,33)	15,80	23,75	0,0060	1,98
6	И	39,94 (21,13)	13,10	19,69	0,0043	2,04
	К	8,36 (4,42)	52,50	78,91	0,0010	2,26
	Х	48,02 (25,40)	3,24	4,87	0,0052	2,05
7	И	24,72 (13,08)	42,84	64,39	0,0029	2,22
	К	10,96 (5,80)	55,90	84,02	0,0010	1,72
	Х	54,28 (28,71)	15,12	22,73	0,0065	2,26
8	И	42,87 (22,68)	20,05	30,14	0,0045	1,98
	К	21,92 (11,60)	44,96	67,57	0,0020	1,72
	Х	47,76 (25,27)	13,70	20,59	0,0050	1,98

Содержание компонентов в шамозитах СУБРа близко к тому, которое приводят для этого минерала У.А.Дир и др. (1966), вес.%: SiO_2 23,81; Al_2O_3 23,12; Fe_2O_3 0,23; FeO 39,45; MgO 2,72 и H_2O 10,67. Присутствие шамозита в рудах Урала обязано формированию их в морских условиях, на что обращал внимание академик А.Д.Архангельский ещё в 1937 году.

В бокситах Урала, по нашим данным (Лавренчук и др., 1980), находится закисно-окисный минерал с $(Fe^{2+}, Fe^{3+})_{1.8}$. По наличию среднесильного рефлекса с d=2,40 Å и отсутствию характерного для ортогональной формы отражения с d=2,516 Å при интенсивности 9 по десятибалльной шкале сделано заключение о моноклинной форме шамозита. В целом этот минерал определяется по меньшему d (001) против каолинитового (7,05 и 7,16 Å), высокому содержанию силикатного Fe^{2+} и сохранению этой формы железа в красных шламах. Для исключения ошибок прибора на малых углах были сняты эталонные пробы мономинерального каолинита из бокситовых месторождений Урала и Казахстана. Диагностика железного шамозита, даже при высоком содержании SiO_2, вызывает большие трудности. С возрастанием алюминия в минерале и преобладании Fe^{3+} над Fe^{2+}, что имеет место в наших пробах, увеличивается, по Г.В.Бриндли (1965), неупорядоченность структуры шамозита. Интенсивность рефлексов резко падает.

Выщелачивание бокситов, проведённое при температурах от 160 до 280°С, показало, что шамозит растворяется незначительно. Суммарный переход кремнезёма в раствор за счёт всех его минералов-носителей составляет меньше половины. Перешедший в раствор кремнезём в виде Na_2SiO_3 участвует в образовании новых соединений, а другая часть его в составе шамозита уходит в красный шлам. На промышленных пробах установлено, что уже на стадии мокрого размола образуется гидроалюминат кальция с низким насыщением по SiO_2 – $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}35SiO_2{\cdot}5{,}3H_2O$ (гидрогранат).

В шламах после выщелачивания и в отвальных шламах (после пятикратной промывки) гидрогранаты содержат около $0{,}6SiO_2$. В этих же продуктах присутствует натродавинит – $3NaAlSiO_4{\cdot}Na_2CO_3$. На 1% SiO_2 в гидрогранате типа $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}0{,}5SiO_2{\cdot}5H_2O$ приходится 3,4% Al_2O_3 и 5,6% CaO, а в натродавините – по 0,85% Al_2O_3 и Na_2O. Образование последнего, по нашему мнению, начинается с того момента, когда лимит CaO на образование гидрограната исчерпан, а кремний в истинном растворе ещё имеется.

Нами было проведено экспериментальное выщелачивание с добавкой 3% CaO типичного боксита СУБРа состава (вес.%): SiO_2 3,12; Al_2O_3 52,69; $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 22,8 и CaO 3,92 (диаспора и бёмита 58,4%, шамозита 13,1%). Содержание компонентов в шламе оказалось следующим (вес.%): SiO_2 6,24; Al_2O_3 10,66; $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 49,5; CaO 14,56; Na_2O 1,64; минералы с Al_2O_3: шамозит 13,2; натродавинит 2,4; гидрогранат (с насыщением по SiO_2 равным 0,5) 29,8. Диаспор и бёмит полностью разложились. Эксперименты показали, что в гидрогранатах степень насыщения по SiO_2 почти в два раза меньше, чем принимается во многих работах. С такими образованиями теряется 2 моля Al_2O_3 на 1 моль SiO_2: $6CaO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}SiO_2{\cdot}nH_2O$. Вводимая добавка CaO как раз и расходуется на образование этого чрезвычайно «неэкономичного» соединения ради сокращения потерь Na_2O с натродавинитом. Кстати, в последнем на 1 моль SiO_2 расходуется 0,5 моля Al_2O_3 и около 0,8 моля Na_2O.

При низком содержании SiO_2 в бокситах нет надобности вводить CaO. Технологические свойства бокситов в значительной мере определяются количеством SiO_2, способной из минералов-носителей переходить в щелочной раствор. Особенно это касается моногидроксидных бокситов, выщелачивание которых ведут в крепких щелочных растворах при температуре больше 200°С. Весь скандий уходит в красный шлам, не переходя параллельно с алюминием в раствор. Объясняем это отсутствием изоморфного скандия в минералах свободного глинозёма; содержания скандия не зависят и от железа в гипергенных минералах. Терригенных же минералов мало, чтобы говорить о них как носителях скандия. Ориентировочно баланс этого металла в красном шламе следующий: 90% приходится на гидроксид типа бёмита – ScO(OH), остальные 10% падают на магнетит, шамозит и анатаз.

Магнитная фракция, выделенная из красного шлама, содержит больше скандия, чем основная масса. Является ли этот скандий «собственностью» терригенного магнетита или сорбирован на его поверхности в процессе окисления при латеритном выветривании, – сказать трудно. Склоняемся ко второй версии. В магнитной фракции этот минерал сильно окислен и окружён венчиками из кальцита. При содержании магнетита в материнской породе около 1,5-2,0% в боксите его будет 4,5-6,0%. Вместе с гематитом и другими минералами в магнитную фракцию из красных шламов уходит около 10% материала. Анализ двух проб с видимыми терригенными минералами показал, что содержания скандия в них рядовые, а не аномальные (табл.5.1.7).

Эти минералы поступили в бассейн осадконакопления в относительно свежем виде из района Кальинской сопки, исходные породы на которой подверглись, вероятно, физической дезинтеграции и не были затронуты латеритным выветриванием. Проба №57 представляет собой тёмнокоричневый боксит, близкий к маркому, с прослоями терригенных минералов в кальцитовой оболочке. Проба №70 – полимиктовый

песчаник с ритмической слоистостью за счёт терригенных минералов. Найден в старых породных отвалах. Минералы в этих пробах следующие (в порядке убывания: диагностика по данным анализа на дифрактометре): 57-М – кальцит, диаспор, гематит, магнетит, анатаз, шамозит; 50-Н – диаспор, гематит, кальцит, анатаз, шамозит, магнетит (очень мало); 70-М – магнетит, гематит, каолинит, анатаз, кальцит; 70-Н – каолинит, гематит, кальцит; магнетита, анатаза и бёмита очень мало. Линии каолинита отличаются от эталонных.

Таблица 5.1.7

Содержания скандия в пробах с терригенными минералами, вес.%
(Кальинское месторождение)

Компоненты	57			70 (1-й опыт)			70 (2-й опыт)			
	И	М	Н	И	М	Н	М	Н	М-1	М-2
SiO_2	1,63	1,38	1,74	23,26	13,21	34,25	12,04	35,82	6,55	23,18
TiO_2	6,45	7,96	5,80	4,57	7,19	1,94	5,92	3,20	7,27	3,36
Al_2O_3	38,35	21,01	45,79	20,25	12,53	27,90	10,57	27,60	8,69	15,26
Fe_2O_3	24,51	23,90	24,77	29,74	43,40	16,18	46,57	13,44	47,18	41,43
FeO	3,78	5,87	2,89	10,20	16,31	4,04	17,55	3,03	24,70	5,05
CaO	9,39	19,10	5,23	1,05	0,83	1,26	0,83	1,30	0,57	0,90
MgO	0,54	0,62	0,50	2,37	1,69	2,85	1,36	3,42	0,87	2,30
П.п.п.	15,11	19,82	13,09	7,93	4,91	10,94	4,33	11,69	3,05	7,17
CO_2	7,37	15,03	4,09	0,47	0,54	0,39	0,60	0,34	0,45	0,65
Sc	0,0071	0,0062	0,0075	0,006	0,0053	0,0067	0,0055	0,0070	0,0047	0,0070
$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	3,50	5,58	3,10	5,60	7,99	4,54	9,84	4,79	10,22	8,67
$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	1,83	1,30	2,16	2,19	1,23	5,78	1,55	3,65	1,08	3,47

Обозначения: И – исходная проба, М – магнитная фракция, Н – немагнитная, М-1 - получена из 70-М после дополнительной очистки, М-2 - остаток от выделения М-1.

К изучению титановых минералов в бокситах СУБРа обращались многие авторы. Наши определения не совпадают с теми, которые приводят в работе 1975 года О.Н.Огородников и А.К.Гладковский. Эти авторы «реанимируют» титаномагнетит, выделяя две разности его – гомогенную и гетерогенную. В природе такого минерала нет (Семёнов, 1981) – титан находится в своих минералах, обособленно от магнетита. На СУБРе магнетит сосуществует с анатазом.

По сообщению А.К.Гладковского (1952), терригенные титаномагнетит и магнетит впервые в заметном количестве обнаружены им и А.К.Шаровой в конгломератовидных и брекчиевидных бокситах района (до 10% от общего объёма), а также в осадочной рудной брекчии. Рудные зёрна до 2 мм в поперечнике слабо окатаны. Они или рассеяны, или сгруппированы в прослойки по слоистости рудного тела. Распределяются по составляющим конгломератовидных бокситов неодинаково: в одних случаях находятся только в цементе, в других – и в цементе, и в гальках. Объясняется это тем, что терригенный материал поступал как непосредственно с суши при разрушении горных пород, так и из первичных бокситов (латеритных покровов) в условиях размыва их при лабильном морском дне. Именно такую точку зрения считаем правильной, в то же время А.К.Гладковский, спустя два десятка лет, начал утверждать, что она ошибочна. Правильным является и указание С.И.Бенеславского (1953), что терригенные, хорошо диагностируемые минералы, встречаются на СУБРе относительно редко. Двуокись же титана присутствует в бокситах всегда, причём содержание её по

площади и мощности рудного тела меняется мало. В генетическом же плане объяснение этих фактов ошибочно. Разделяя идею о хемогенном переносе бокситового вещества, этот автор утверждал, что титановые минералы сингенетичны глинозёмным и являют собой продукты раскристаллизации сложного Al-Fe-Si-Ti-геля.

В 1963 году с обзорной статьёй о титане в осадочном процессе выступил Г.И.Бушинский: «Очевидно, что главная масса титана, как и алюминия, накопившаяся в коре выветривания, переотлагалась при её разрушении в составе грубых и тонких взвесей». В этих словах полное повторение вывода С.Ф.Малявкина (1937), который в 1957 году полностью отрицался Г.И.Бушинским: «Нельзя признать правильным заключение А.К.Гладковского, что по вопросу образования бокситов, в части их механического происхождения, геологи постепенно, но неуклонно приближаются к гипотезе С.Ф.Малявкина... Существование первичных латеритных бокситов месторождений промышленного размера строго не доказано ни у нас, ни за рубежом, что не подтверждает взгляда С.Ф.Малявкина». Подобная «учёная полемика» никому не нужна. Миллиардные запасы бокситов-латеритов известны в Австралии, Африке, Южной Америке. С геохимической точки зрения латеритные месторождения алюминия и железа изучены пока недостаточно.

Идеи, которые А.К.Гладковский долго развивал и защищал в части терригенных минералов СУБРа, им же были поставлены под сомнение: «Минералы титана попали в бокситы не из коры выветривания. Они пространственно и генетически связаны с пирокластическим рудным и силикатным материалом. Некоторая часть двуокиси титана образовалась хемогенным путём» (1971). Статья 1952 года о скоплениях рудных минералов в бокситах объявлена ошибочной: «Спустя несколько лет (после обнаружения в 1944 году – Авт.) мы не совсем точно (как выясняется теперь) назвали терригенными минералами» (1970).

А.К.Гладковский прекрасно знал, что крупные хорошо диагностируемые ильменит и титаномагнетит (в нашей трактовке – магнетит и анатаз, с возможным присутствием в малом количестве и других минералов титана) в бокситах региона встречаются довольно редко, к тому же на ограниченной площади. Тем не менее вопросы геохимии и минералогии титана, а также генезиса бокситов, пытался решить на этих исключительных фактах концентрации. Согласно новой точке зрения, оба минерала являются «вулканическими пирокластическими образованиями». Они выпадали в прибрежных участках моря, где в это же время отлагался бокситовый материал, поступавший с суши.

В этой интерпретации пропущено важное звено – когда и каким путём рудные минералы отделились от нерудных. Ассоциация их, как считают многие исследователи, нарушается при перемыве эффузивно-эксплозивных продуктов. Если такие продукты были перемыты в стадии механического разрушения на отдельных участках СУБРа (Кальинская сопка и др.), то смешение рудных минералов с латеритным в бассейне осадконакопления естественно. Сам А.К.Гладковский написал об этом так: «Не исключено, что незначительная часть рудных зёрен принесена с суши за счёт размыва недалеко расположенных на западе и юге (Кальинская сопка, р.Козья) пирокластических продуктов вулканических извержений (сосьвинская свита), где рудные зёрна (пирокласты) иногда составляют до 20% объёма породы» (1971).

В этом исключении, по нашему мнению, и скрыта суть вопроса о локальных концентрациях терригенных рудных минералов в бокситах Северного Урала. В основной же своей массе титан равномерно распределён в бокситах и имеет тот же латеритный источник, что и алюминий, – за счёт выветривания эффузивно-осадочных пород (андезитовые порфириты и туффиты сосьвинской свиты).

Ещё раз отметим, что основным носителем титана в бокситах является анатаз. Из рудных минералов с ним ассоциирует сильно окисленный магнетит. Е.С.Гуткин подтвердил выводы А.К.Гладковского, сделанные в 1952 году. Зёрна магнетита и ти-

таномагнетита, по Гуткину, окатанные и полуокатанные, от свежих до сильно выветрелых. Наличие их в одних и тех же образцах пород, часто рядом друг с другом, как и группировка в слои, указывают на терригенное происхождение.

Анализ проб № 57 и № 70 и отдельных фракций из красных шламов УАЗа позволяет утверждать, что происходит смешение анатаза и сильно окисленного магнетита, характерных для всех месторождений района, и магнетита в меньшей мере окисленного (терригенного), локальные концентрации которого встречаются в бокситах и вмещающих породах Кальинского и южной части Черемуховского месторождений. О.Н.Огородников и А.К.Гладковский без привлечения рентгеновского анализа называют также ильменит. По их мнению, титаномагнетит из рудных песчаников в северной части Кальинского месторождения сильно окислен и «замещён кальцитом и диаспором, что привело к образованию рутила, анатаза и сфена». Содержание FeO в магнитной фракции этих песчаников, по нашим данным, самое высокое, что не подтверждает существенное окисление магнетита.

Трудно представить, как О.Н.Огородников в концентрате магнитных минералов (проба №111) мог выделить диаспор, кальцит, сфен при содержании SiO_2 1,89%, Al_2O_3 1,82%, CaO 0,80% и полном отсутствии CO_2? По нашей диагностике, в песчаниках в небольшом количестве присутствует бёмит; диаспора и рутила в них нет. В результате всякого рода натяжек и появилась очередная гипотеза о связи девонских бокситовых месторождений на Урале с вулканизмом. По источнику вещества, утверждают эти авторы, бокситы - эндогенные образования, а по способу его отложения – гидротермально-метасоматические. Минералы глинозёма, в новом толковании, имеют хемогенный и метасоматический генезис – замещался карбонатный и силикатный пирокластический материал.

Идеи А.В.Пейве, высказанные в общем в виде в 1947 году, пишут О.Н.Огородников и А.К.Гладковский, «об эндогенном происхождении бокситообразующих растворов и субмаринном гидротермальном происхождении бокситов, подтвердились». Различие мнений («дистанция огромного размера») лишь в том, что А.В.Пейве считал такие растворы глубоководными, а упомянутые авторы считают их прибрежно-морскими.

Не будем разбирать эту точку зрения. За 50 лет до нас она была опровергнута самим А.К.Гладковским. Цитируем по его работе совместно с А.К.Шаровой (Бокситы Урала, 1951). Ещё за 15 лет до выхода книги была высказана гипотеза, что бокситы образуются из растворов, «являющихся прямым продуктом вулканической деятельности» (Штрейс, 1936), т.е. из растворов, как уточняют А.К.Гладковский и А.К.Шарова, «представляющих собой продукты фумарольно-гидротермальных выносов». Далее они пишут: «Залегание бокситов среди типичных морских осадков – известняков, пластообразный характер бокситовых залежей, переслаивание красных и зеленовато-серых бокситов с известняками и между собой, наличие слоистости и морских фаун в красных и зеленовато-серых бокситах – всё это позволяет считать и те и другие бокситы морскими осадками».

В пользу образования бокситов в прибрежном участке моря свидетельствует также тесная связь бокситов с обломочными породами (косая слоистость, пресноводная ихтиофауна), размыв бокситов в континентальных условиях (наличие конгломератовидных руд), приуроченность рудных толщ к основанию осадков трансгрессирующего моря, наличие оолитовых диаспор-гематит-шамозитовых бокситов на Южном Урале, «присутствие в пашийской продуктивной толще тесно связанных с песчаниками оолитовых гематитов и сидерито-шамозитовых руд».

И ещё одна небольшая цитата из замечательной в целом книги. «Источником глинозёма является латеритное выветривание пород, слагающих сушу. Нет смысла, как делает А.Д.Архангельский, искать эти породы за пределами Урала.Уральская гео-

синклиналь в силуро-девонское время... изобиловала островами. В прибрежной зоне этих островов и происходило отложение бокситов».

Отрицая точку зрения С.Ф.Малявкина (1937) о механическом переносе бокситового материала (в основном в виде суспензий), А.К.Гладковский и А.К.Шарова вслед за А.Д.Архангельским раделяли мнение о том, что бокситы являются химическими осадками, выпавшими из истинных растворов. «Нет смысла, - заключают эти авторы, - источник глинозёма искать не на суше, а в подводной вулканической деятельности». Эта гипотеза Н.А.Штрейса не нашла поддержки среди специалистов Урала и вскоре была забыта. «В последнее время попытка омолодить эту старую, забытую гипотезу сделана Пейве. Нам кажется, что гипотеза,... согласно которой источником глинозёма и остальных компонентов являлась подводная вулканическая деятельность, мало состоятельна. Эта гипотеза... претендует на универсальность, но она не может объяснить причину приуроченности бокситов к прибрежным осадкам, литологический состав продуктивной толщи и рудного тела».

Сланцы, песчаники и конгломераты, подстилающие и перекрывающие бокситы, а иногда и переслаивающиеся с ними, наличие в бокситах морской фауны и растительных остатков, а также терригенного магнетита в них и многие другие факторы подтверждают образование продуктивных толщ Урала в прибрежно-морских условиях за счёт механического переноса латеритного и силикатного материала с различных кор выветривания. Эти правильные наблюдения и выводы, которые А.К.Гладковский защищал десятки лет, в работе с О.Н.Огородниковым перечёркиваются.

Магнитная фракция, выделенная из красного шлама УАЗа, содержит в основном маггемит, кальцит, гидрогранат, пирит и шамозит, а также небольшую примесь магнетита и диаспора. Анатаза в ней мало, а скандия, по отношению к алюминию, довольно много: $Sc \cdot 10^4/Al$ равно 7,80 (табл. 5.1.8). После обработки такой фракции соляной кислотой практически исчезают кальцит и гидрогранат, резко повышается содержание маггемита и скандия. $Sc \cdot 10^4/Al$ возрастает до 26,80. Этот факт в части скандия объясняется нами тем, что ещё в латеритной коре наметилась сорбционная связь окисляющегося магнетита и гидроксида скандия. Большая же часть последнего рассеивается в бокситовой массе, представленной диаспором, бёмитом, гематитом и анатазом. В бассейне осадконакопления к этим минералам добавляются кальцит и шамозит, а гематит в присутствии серы переходит в пирит (марказит, мельниковит).

В табл. 5.1.8 приводим также анализы красного шлама, взятого с разных промывателей. Из этих анализов видно, что носители скандия не переходят в щелочной раствор. Носители же свободного глинозёма разлагаются почти полностью, а шамозит – частично. В красном шламе, как об этом можно судить по рентгеновским данным, сохраняется 1-1,5% диаспора. В магнитной фракции из таких шламов меньше TiO_2, чем в исходных пробах, поэтому нет оснований для утверждения о гомогенном и гетерогенном титаномагнетитах. Основным носителем титана является анатаз. Присутствие других минералов этого элемента возможно, но их очень мало для уверенной диагностики.

Теоретические соображения о возможном вхождении скандия в кристаллическую решётку шамозита изложены нами выше. Решить же однозначно этот вопрос на примере проб бокситов, которые выщелачивались в лабораторных условиях (SiO_2 1,42-4,24%, табл. 5.1.9), невозможно. Шамозит мало растворяется и уходит в красный шлам. Дефицит этого минерала в красных шламах меньше 10 абс.%, а это значит, что в раствор переходит не больше 2,5% Al_2O_3 или 1,3% Al (фактически, как показывают расчёты, в два раза меньше). Более правильными считаем определения скандия в бокситах и красных шламах по данным нейтронно-активационного анализа. Результаты спектрального анализа (Полевская лаборатория) на 15-30 отн.% выше. На вопрос, могут ли вулканические породы сосьвинской свиты (S_2^2) быть материнскими по источнику глинозёма и титана, О.Н.Огородников и А.К.Гладковский отвечают отрицатель-

Таблица 5.1.8.

Скандий в красных шламах УАЗа, вес.%

Компоненты	305-М	307-М	308-И	309-И	310-И
SiO_2	1,54	5,27	6,05	7,22	7,34
TiO_2	2,70	1,37	3,79	4,48	4,63
Al_2O_3	10,23	18,17	19,96	15,14	13,11
Fe_2O_3	65,18	24,57	36,54	42,85	44,73
FeO	7,83	5,86	4,03	4,33	4,91
CaO	1,69	24,40	12,54	11,17	10,90
MgO	1,57	1,05	0,97	0,95	1,04
P_2O_5	1,02	1,23	1,18	1,20	1,31
MnO	1,74	0,24	0,22	0,26	0,28
П.п.п.	5,28	16,76	9,85	7,09	6,51
CO_2	0,47	12,18	3,93	2,12	2,17
Sc	0,0145	0,0075	0,0110	0,0130	0,0125
$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	26,80	7,80	10,42	16,23	18,01
$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	8,95	9,15	4,85	4,83	4,50

305-М - магнитная фракция из отвального шлама после обработки соляной кислотой.
307-М - то же без обработки.
308-И - красный шлам с 1-2 промывателя;
309-И - красный шлам с 3-4 промывателя;
310-И - красный шлам с 5 промывателя.
В этих пробах есть также натродавинит и пирит. Последний находится и в магнитных фракциях.

но. Главный их аргумент о несовпадении рудных минералов в силикатных породах района и бокситах этого же района ошибочен.

Магнетит и анатаз «в крепкой дружбе» проходят путь от материнских пород до шламовых полей. Магнитная фракция из красных шламов ветви Байера на УАЗе представлена в основном окисленным магнетитом. Двуокиси титана в ней 2,70% при 7,83% FeO и 65,18% Fe_2O_3. С учётом пирита (S=1,6%) на магнетит приходится 6% FeO. Всего этого минерала около 20% и маггемита с гематитом около 52%. Титан входит в анатаз.

Состав рудных минералов в породах сосьвинской свиты и бокситах один и тот же. Латеритное выветривание порфиритов этой свиты (андезитовых, базальтовых) и туффитов в сочетании с механическим переносом тонкого материала на карбонатную основу – наиболее вероятные слагаемые в образовании уникальных месторождений района. Смешение силикатного материала с латеритным, полностью десилифицированным, допустимо в центральной части СУБРа, но из этого не следует, что надо придумывать новые гипотезы рудообразования или реанимировать старые, давно забытые.

Таблица 5.1.9

Скандий в бокситах СУБРа, выщелоченных в лабораторных условиях
(А – до обработки, Б – после)

№№ проб	Материал	Компоненты, вес.% *							$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	Шамозит, %**	Дефицит шамозита, %
		SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	Sc					
							1***	2***				
1	А	1,42	2,0	58,48	22,13	2,06	0,0066	0,0083	2,13	5,5	6,10	-
	Б	3,23	5,0	7,49	55,52	4,55	0,0170	0,0200	42,93	5,7	10,25	5
33-б	А	2,41	2,1	60,74	11,60	3,50	0,0060	0,0083	1,87	4,8	10,55	-
	Б	5,69	4,7	12,94	29,63	6,93	0,0120	0,0170	17,52	4,3	22,15	1,5
56	А	4,24	1,9	63,86	4,85	5,48	0,0057	0,0081	1,69	5,0	20,35	-
	Б	11,86	5,3	18,58	12,25	16,66	0,0160	0,0190	16,28	6,0	50,90	5,9

* Дополнительно укажем добавки CaO в пробы при выщелачивании: 1 – 4,5%, 33–б - 6,5% и 56 – 4% (Еремеев и др., 1982).

** Весь кремнезём в исходных пробах отнесён к этому минералу. Дефицит его в красном шламе определяется по коэффициенту накопления титана.

*** 1 – по данным нейтронно-активационного анализа, 2 – спектрального (Полевская лаборатория). Отношения элементов вычислены на основе первого анализа.

Разные содержания TiO_2 в прослоях слоистых и брекчиевидных бокситов Кальинского месторождения, которые приводят О.Н.Огородников и А.К.Гладковский, наглядно отражают ритмичное поступление материала из неоднородных источников. В серых прослоях 13,26% TiO_2, в красных – 1,95-2,58%. Для образования одной тонны боксита требуется примерно три тонны порфирита. Согласно этой пропорции, мощность латеритных кор в районе СУБРа соизмерима с мощностью бокситов – в пределах 20-30 м. По расчёту же уральских специалистов, на основании рудных минералов, необходима латеритная кора мощностью более 250 м. Эта цифра сильно преувеличена, как и вероятность того, что тонкозернистые титановые минералы (рутил, анатаз, лейкоксен) образовались при хлоритизации силикатного пеплового материала, поступившего в бассейны осадконакопления по воздуху синхронно с веществом бокситов.

Допускается также образование минералов титана путём выпадения из растворов при замещении обломочного карбонатного материала бокситовым веществом. Таким образом, одна версия следует за другой без достаточного химического обоснования. При раздельном поступлении носителей TiO_2 и Al_2O_3, о котором говорят О.Н.Огородников и А.К.Гладковский, величина титанового модуля ($TiO_2 \cdot 10^2/Al_2O_3$) менялась бы хаотично. Фактически же она строго выдерживается для всего СУБРа на уровне 4,0, что указывает на тесную генетическую ассоциацию элементов; характер такой ассоциации задан материнскими породами, претерпевшими латеритное выветривание. Титан в бокситах является тем датчиком, по которому можно судить о всех изменениях бокситового вещества на долгом пути его становления и последующих изменениях вплоть до ресилификации. Скандий и титан в зоне гипергенеза имеют близкие геохимические характеристики, чем и объясняется наш повышенный интерес к последнему. Титан - не только спутник алюминия и железа в бокситах, но и достаточно надёжное мерило подвижности этих металлов, а также большого числа редких.

В заключении раздела рассмотрим геохимическую специфику мономинерального каолинита в бокситах СУБРа. Сразу отметим, что в нём нет ни TiO_2 (<0,05%), ни скандия (<0,00035%). Подробное описание этого минерала и условия его нахождения имеются в статье А.К.Гладковского и Е.С.Гуткина (1960). В бокситовых породах СУБРа имеется и терригенный каолинит. Он находится в смеси с большим количеством других минералов и определить, к какому из них тяготеет тот или иной редкий элемент, весьма трудно.

Вместе с А.К.Гладковским один из нас присутствовал при осмотре и фотографировании забоя тигрового боксита (3-й Северный рудник, шахта № 5) и на своих руках выносил на гора образцы удивительной красоты (рис. 5.1.16). Вишнёво-красный боксит сечётся множеством трещин, выполненных молочно-белым каолинитом. А.К.Гладковский и Е.С.Гуткин считают этот минерал вторичным. Образование его связывают с химическим отложением по трещинам в боксите в сопровождении метасоматоза – «бокситовое вещество замещается каолинитом со стороны трещин», иными словами, боксит выветривается или каолинизируется.

По нашему мнению, генезис такого каолинита низкотемпературно-гидротермальный. А.Г.Бетехтин (1961) объясняет такой генезис воздействием кислых вод, содержащих CO_2, на минералы с алюминием, но без щелочей. Все признаки такого воздействия имеются на СУБРе. «Тигровые бокситы, - пишут А.К.Гладковский и И.Н.Ушатинский (1964), - приурочены к участкам смятий, интенсивной трещиноватости и тектонических нарушений (сбросы, взбросы) небольшой (1-2 м) амплитуды. Иначе говоря, их образование связано с наличием зон, благоприятных для циркуляции грунтовых вод».

По мнению этих авторов, на 3-м Северном руднике такие воды поступали через неустойчивую кровлю, сложенную сильно выщелоченными известняками, «местами превращёнными в дресву или песок. Иногда эта зона представлена сильно

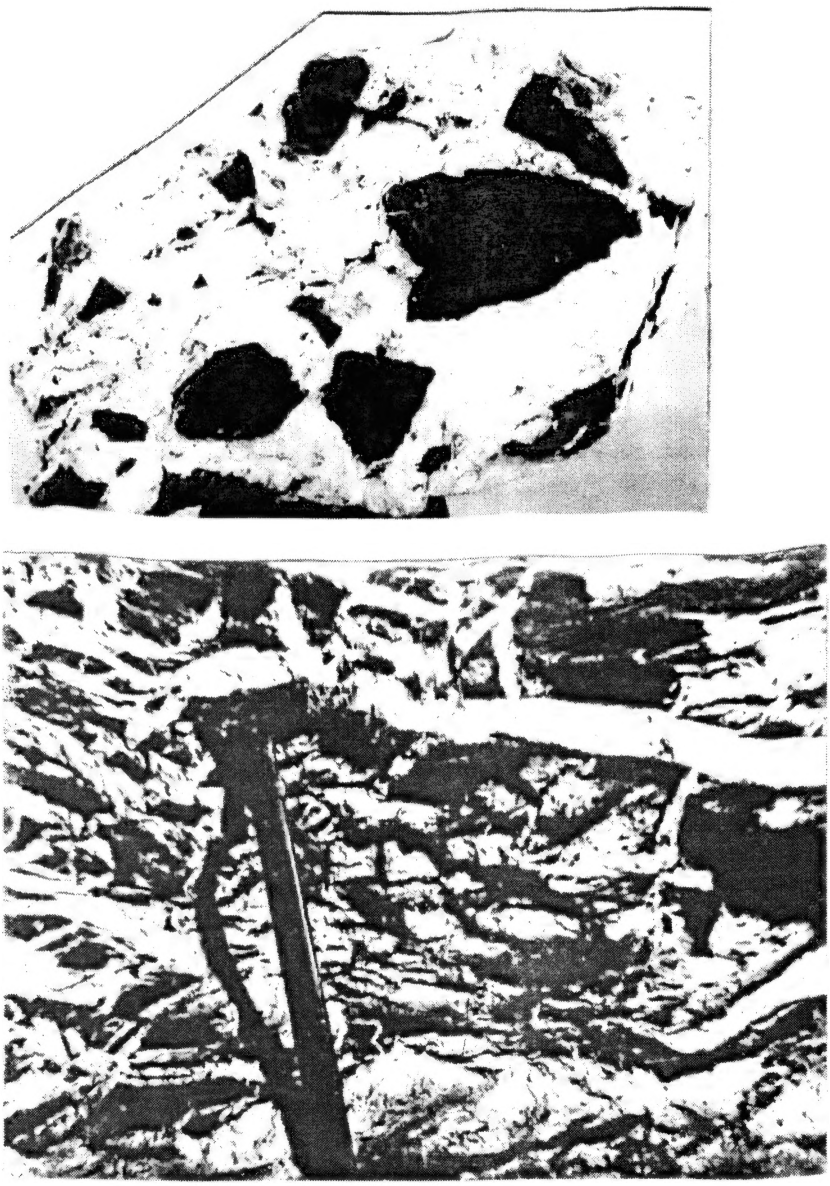


Рис. 5.1.16. Вверху - образец "тигрового" боксита СУБРа (х1,5); внизу - фотография забоя с "тигровым" бокситом; белое - каолинит, тёмное - красный маркий боксит (по Гладковскому и Гуткину, 1960)

перемятыми глинисто-известковистыми сланцами». В то же время, отмечается дальше, «в пунктах с водонепроницаемой кровлей маломощные участки тигрового боксита образуются вблизи подошвы рудной залежи, где циркуляция вод связана с разрушеннымии закарстованными известняками почвы». Образование каолинита шло как путём выполнения трещин, так и метасоматически, с преобладанием последнего способа.

Химизм процесса представляется в следующем виде: "Под действием циркулировавших вод окисное железо, восстанавливаясь, растворялось и выносилось за пределы рудного тела, а глинозём соединялся с привнесённой водами кремнекислотой, образуя каолинит... Новообразованием вторичного каолинита в результате изменения глинозёмных минералов при их выветривании объясняется силикатизация бокситов».

По нашему мнению, низкотемпературные гидротермы в своём продвижении с глубоких горизонтов насыщались не только углекислотой. За счёт растворения алюмосиликатных минералов в подошве рудных тел они несли в себе также кремний, алюминий и, возможно, закисное железо. В местах, где бокситы были раздроблены тектоническими подвижками, происходила разгрузка таких ювенильных вод. Шло образование железистого (с Fe^{2+}) шамозита с последующей доводкой его (при выносе закисного железа) до каолинита. В таком каолините, как мы отметили выше, нет TiO_2.

Анатаз, как основной носитель титана, не мог быть переведён в раствор и вынесен вместе с Fe^{2+} за пределы рудного тела, если, конечно, не пользоваться версией Д.Кэролл (1960) о восстановлении в природных условиях Ti^{4+} до Ti^{3+}. Удивительно, что эту версию повторяют многие отечественные геологи (Г.И.Бушинский, Н.А.Лисицина и другие). Контакты прожилкового каолинита и боксита довольно чёткие, следов выноса железа нет. Даже маркий боксит не теряет его, в равной мере не изменяется и носитель свободного глинозёма – диаспор.

По данным А.К.Гладковского и Е.С.Гуткина, в шахтах 3-го Северного рудника на контакте боксита и известняков почвы иногда наблюдаются небольшие ложбинки, в которых маркий красный боксит погружён в белую каолинитовую массу. Каолинит СУБРа, о котором идёт речь, представлен идиоморфными гексагонального облика пластинками с чёткими контурами. На Аркалыкском месторождении в Казахстане пластинки каолинита имеют разную форму, а линии ограничения их сильно размыты.

Данные рентгеновского анализа и электронной микроскопии подтверждают высокую степень кристалличности каолинита СУБРа. На дифрактограммах присутствуют все рефлексы каолинита, которые приводят Г.В.Бриндли и К.Робинсон (1946), в том числе фиксируется разрешение дублета $1\bar{1}1$ и $11\bar{1}$ с межплоскостным расстоянием 4,18 и 4,13 Å. А это, как подчёркивает Г.В.Бриндли (1965), является признаком каолинита с совершенной кристаллической структурой. Другим подтверждением этого служат острые рефлексы и слабый фон рассеяния. Состав минерала идеально приближается к теоретическому. В нём нет ни титана, ни железа, ни скандия, ни циркония; много лишь окиси лития – 500 и больше г/т. Во всех лабораториях мира такой каолинит может служить эталоном. Незначительные отклонения от теоретического состава связаны скорее всего с аналитическими погрешностями: SiO_2 44,90-46,40%; Al_2O_3 39,81-40,18%; П.п.п. 13,90-14,13% по данным трёх проб. В этих и трёх других пробах TiO_2 меньше 0,05%. В смежных рудах содержание TiO_2 на уровне 2-3%, а $Fe_2O_3^{o.}$ около 20%.

Если согласиться с А.К.Гладковским и его соавторами, то надо признать, что растворяются минералы титана и глинозёма (диаспор, бёмит), а окислы железа остаются в сохранности. Не отрицая в целом силификацию глинозёмных минералов в месторождениях бёмит-гиббситовых и особенно гиббситовых, приходим к выводу, что на месторождениях СУБРа с их диаспор-бёмитовым составом силификация не имела места. Генезис чистого каолинита связывается нами с гидротермальными растворами.

Заполнение многочисленных трещин, как результат пострудной тектоники, шло за счёт таких растворов, содержащих и кремний и алюминий. На многочисленные примеры участия гидротермальных растворов в формировании минерального состава бокситов указывает и Е.С.Гуткин (1978). Это и прожилки выделения пирита с галенитом, и белого кальцита в ассоциации с битумом, и ветвящиеся прожилки гематита и даже магнетита, обнаруженного среди бокситов Ивдельского района.

Дорудная тектоника в пределах Североуральского бокситового пояса привела к образованию крупных сбросов. Их омоложение в послеэйфельское время сопровождалось образованием многочисленных тектонических нарушений более низкого порядка. Некоторые из таких сбросов или взбросов могли вызвать подъём гидротерм, которые и породили силификацию бокситов. Это фактически признаётся и Е.С.Гуткиным, только глубинные растворы он заменяет грунтовыми, т.е. поверхностными водами, связывая с последними каолинизацию бокситов, иначе – их выветривание. «Породы, обогащённые вторичными гидросиликатами алюминия, - пишет этот автор, - закономерно располагаются вблизи дизъюнктивных пострудных тектонических нарушений – каналов для циркуляции грунтовых вод» (стр.116).

Анализ гипогенного каолинита из гидротермальных Cu-Pb-Zn – руд Японии приводят У.А.Дир и др. (1966, т.3). В этом каолините, по данным К.Нагасавы (1953), содержится 45,80% SiO_2, 39,55% Al_2O_3 и 13,92% H_2O^+ (в числе примесей TiO_2 нет). Сумма всех компонентов 100,77%. В структуре каолинита, по Г.В.Бриндли, «ионы Si окружены тетраэдрическими группами из четырёх кислородных ионов, а ионы Al – октаэдрическими группами из шести кислородных и гидроксильных ионов». Допускаются ли посторонние ионы в структуру каолинита по принципу изоморфизма? Ответ на этот вопрос находим у Дира с соавторами. Считаем его универсальным для минералов с упорядоченной кристаллической структурой, отсекающим механические и адсорбционные примеси, которые часто и совершенно необоснованно «вводятся» в кристаллическую решётку: «В связи со строгим соответствием реального состава каолинитовых минералов с идеальными химическими формулами слои в структуре этих минералов почти всегда электрически нейтральны, и дополнительные катионы могут ими адсорбироваться в местах ненасыщенных валентностей на рёбрах кристаллов и в участках локальных нарушений структуры. Некоторые катионно-обменные реакции могут осуществляться за счёт ионов водорода в группах $(OH)^-$» (т.3, стр.238).

На основе своих данных и теоретических соображений делаем вывод, что изоморфного скандия нет ни в одном из минералов свободного глинозёма (корунд, диаспор, бёмит, гиббсит), нет его и в каолините и в гипергенных минералах железа. Поведение скандия в бокситовых месторождениях Казахстана с гиббситом и корундом и спецификой минералов железа рассматривается подробно в отдельной главе.

5.2. Ивдельский и Карпинский районы

Оба этих района, наряду с СУБРом, входят в девонский бокситовый пояс восточного склона Северного Урала. В геологическом строении месторождений много общего. В Карпинском районе бокситы и смежные с ними породы (аллиты, песчаники, сланцы и мелкогалечные конгломераты) приурочены к богословскому горизонту. Возраст его, по схеме Б.Г.Антропова (1966), определяется как верхнеэйфельский – между светлыми и тёмно-серыми (с амфипорами) известняками горизонтов D_2^1e и $D_2^1b_2$. Е.С.Гуткин (1978), выделяя одну карбонатную бокситоносную формацию на Северном Урале, указывает, что в Ивдельском и Карпинском районах вулканогенно-осадочные породы распространены более широко, чем на СУБРе. Рудные горизонты рассматриваются как внутриформационные образования. В Карпинском районе выделяют четыре таких горизонта. Все они, предположительно, формировались в пресноводных и опреснённых водоёмах во время перерыва в накоплении эйфельских отложений, «в прибрежно-морских условиях после перерыва и, вероятно, очень редко и в незначительном объёме - в непрерывных морских условиях».

Для среднедевонских отложений Ивдельского района характерны слоистые и массивные известняки, а также мощная толща терригенных и туфогенно-осадочных пород. Л.Н.Князева выделяет шесть бокситовых горизонтов, связанных с перерывами

Таблица 5.2.1

Скандий в бокситах и аллитах Карпинского района, вес.% (по материалам В.А.Тенякова)

Наименование	Интервал SiO_2	Интервал Al_2O_3	Число проб	Средние содержания SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
Бокситы:											
1)	<15	>60	6	3,49	2,05(1,23)	65,54(34,67)	10,42	0,0054	18,78	1,56	4,39
2)	-«-	>50<60	35	7,18	2,03(1,22)	55,12(29,16)	20,80	0,0063	7,68	2,16	5,16
3)	-«-	>40<50	16	10,85	1,88(1,13)	47,24(24,99)	23,45	0,0062	4,35	2,48	5,49
Аллиты:											
	>15<20	>35<50	7	17,05	1,67(1,00)	43,42(22,97)	21,85	0,00526	2,55	2,29	5,26

Таблица 5.2.2

Скандий в смежных с бокситами породах Карпинского района, вес.% (по материалам В.А.Тенякова)

Наименование*	Число проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	П.п.п.	Sc
Глина (прослой в известняке)	1	43,60	1,45	35,50	3,31	0,44	1,20	<0,15	0,20	5,59	7,87	0,0024
Известняк	1	4,15	0,30	5,70	2,61	0,53	44,80	2,44	<0,10	0,17	37,97	0,0007
Известково-глинистый сланец	2	26,72	0,36	7,82	2,84	0,44	31,43	0,76	<0,10	1,30	27,43	0,0009
Глинистый сланец	1	46,26	0,70	21,37	$5,60^{o.}$	-	5,06	1,75	<0,10	5,10	12,27	0,0031
Туфобрекчия	1	45,80	0,66	16,95	4,32	2,51	9,85	2,20	1,75	4,20	11,08	0,0017
Туфопесчаник	2	62,30	0,60	12,23	4,22	3,89	7,65	2,51	1,57	0,54	3,87	0,0022
Порфирит	2	51,93	0,84	16,56	4,40	5,31	6,98	3,61	3,59	2,36	2,93	0,0022

*- Все породы имеют серый или зеленовато-серый цвет.

в накоплении осадков эйфеля (известняки, бокситы, песчаники, сланцы, туфогенные породы). Все такие перерывы обычно локальны по площади и непродолжительны по времени. Как и в Карпинском районе, бокситовые месторождения формировались на суше и в прибрежно-морских условиях. В этих двух районах, в отличие от СУБРа, нет красных марких бокситов. В рудном теле присутствуют красные немаркие и яшмовидные бокситы внизу и зеленовато-серые (пестроцветные) – вверху; в ряде мелких месторождений – только последние. В Ивдельском районе часто встречаются чёрные диаспоровые бокситы. Их окраска связана с наличием железистых хлоритов (дафнит и др.) и органики (3-5%).

Для бокситов и смежных с ними пород Карпинского района приводим содержания скандия и основных элементов в табл. 5.2.1 и 5.2.2. Как и раньше, используем данные по скандию только Бронницкой лаборатории. Достоверных данных по скандию в бокситовых породах Ивдельского района у нас нет. Как видно из табл. 5.2.1, содержание скандия в бокситах и аллитах Карпинского района близки к тем, которые приведены выше для СУБРа. Отметим только детали. В бокситах этого района с Al_2O_3 65,5% и аллитах с Al_2O_3 43,4% скандия одинаковое количество – 53 г/т. Отступление от равного отношения к алюминию (1,56 и 2,29 соответственно) связано с миграцией скандия при выносе железа. В аллитах $Fe_2O_3^{o.}$ на 11,5% больше, чем в бокситах. Сказываются, несомненно, и разные формы нахождения редкого металла. Если в бокситах он представлен, по нашему мнению, гидроксидом, то в аллитах, сиаллитах и особенно в глинах значительная его часть может быть эндокриптной. При глинизации первичных минералов (слюды, амфиболы и др.) без разрушения связи кремний – алюминий, очевидно, и отношение скандия к алюминию не меняется. Постепенно эндокриптная форма нахождения малых примесей уступает их собственной минеральной форме. На этой стадии совместное нахождение скандия с алюминием и железом сохраняется на качественно ином уровне, чем в магматогенных минералах. Выветривание способствует распаду многоэлементных минералов и образованию каждым металлом своего собственного.Не исключаем небольшого завышения скандия в бокситах низкого качества (кремнёвый модуль 4,35). Относительные ошибки на редкие элементы в пределах до 20% - явление обычное. В известняках с CaO 51,9-55,1% (4 пробы) скандия меньше 2 г/т. С возрастанием глинистой составляющей в них увеличивается и содержание скандия. В эффузивно-осадочных породах его около 20 г/т (табл. 5.2.2). В целом эта цифра может быть принята за среднюю в материнских породах региона.

5.3. Южноуральский район

Описываемый район расположен в пределах южной части Уфимского амфитеатра, в зоне сочленения Уральской геосинклинали и Уфимского плато, являющегося выступом платформы. Формировались бокситы в обширной предплатформенной области, для которой характерны широкие и пологие поднятия. Основными структурами района являются Сулеймановская брахиантиклиналь и прилегающие к ней с юго-востока и северо-запада Улуирская синклиналь и Симская мульда. С востока район ограничен линией крупного разрывного тектонического нарушения. По этому нарушению породы девонского возраста отделяются от области развития более древних пород в районе ст.Бердяуш. Фация бокситоносных образований от с.Новая Пристань на севере до ст.Вязовая на юге, по Д.Г.Сапожникову (1974), как бы прижимается к упомянутому разлому.

Выделяют три группы месторождений и рудопроявлений бокситов: Вязовская, Кукшикская и Ново-Пристанская. Нами изучались месторождения последней группы,

приуроченные к юго-восточному крылу Улуирской синклинали: Межевой Лог, Блиново-Каменское и Кургазакское.

Отложения района разделяются на два комплекса. Нижний представлен немыми докембрийскими породами (они образуют поднятия) – разнообразные сланцы, песчаники, известняки и доломиты; верхний – осадочными толщами девона, карбона и перми, тяготеющими к депрессионным структурам. Все отложения района от докембрийских до каменноугольных включительно интенсивно дислоцированы, собраны в складки и разбиты многочисленными тектоническими нарушениями.

Бокситы ЮУБРа приурочены к орловским слоям верхнефранского подъяруса. В подошве – известняки среднефранского подъяруса: самсоновские, доманиковые и саргаевские слои. В кровле бокситов – известняки и доломиты теодоссиевых слоёв верхнефранского подъяруса. Источник глинозёма для месторождений ЮУБРа не установлен. В районе, как подчёркивает Д.Г.Сапожников (1974), нет ни древних кор выветривания, ни вулканогенных образований, одновозрастных с бокситами.

По данным А.К.Гладковского и А.К.Шаровой (1951), орловские слои являются продуктивными от пос.Куса на севере и далее в юго-западном направлении на протяжении 150 км. На участке пос.Новая Пристань – д.Терменово бокситовый горизонт сложен исключительно бокситами, качество и мощность которых (от 5 м до 1 м и менее) закономерно изменяются в этом же направлении. На участке Мурсалимкино – Вязовая расположены диаспор-шамозитовые образования с типичной оолитовой структурой. В юго-западном направлении эти образования замещаются известняковыми фациями.

На границе между бокситовым Новопристанско-Кукшикским узлом и диаспоршамозитовым Серпеевско-Вязовским узлом наблюдаются промежуточные по структуре и качеству породы. Авторы пришли к выводу, что в период формирования орловских слоёв суша находилась на востоке и юго-востоке, а море – на западе. К аналогичному выводу пришёл и В.Б.Шишаков (1969). По его мнению, в раннеорловское время бокситы накапливались сравнительно узкой полосой в восточной и юго-восточной частях района в условиях морского мелководного залива.

К западу бокситы сменяются аллитами и сиаллитами, а в среднем течении р.Юрюзань – диаспор-шамозитовыми породами и рудами со значительной примесью терригенного материала. Ещё дальше к западу низы орловских слоёв представлены песчано-глинистыми образованиями. Источник глинозёма, по этому автору, находился на юго-востоке, а терригенный материал поступал с севера и северо-запада. Материнскими породами предположительно были вулканогенные образования силурийского или нижнедевонского возраста, полностью эродированные в результате герцинских тектонических движений. Вулканогенные породы указанного возраста имеются северо-восточнее южноуральских бокситовых месторождений. На основании геохимических данных вопрос о протовеществе бокситов не решается однозначно. Многие исследователи, как и авторы настоящей работы, не исключают участие в образовании бокситов вулканогенно-осадочных пород.

Бокситонакопление, по П.В.Орловой (1962), контролировалось не герцинскими складчатыми структурами, а древними эрозионными впадинами в рельефе подстилающих пород в области крупного додевонского прогиба. Рудный пласт распадается на ряд отдельных пластообразных залежей. Приурочены они к небольшим впадинам в рельефе подстилающих пород мощностью 40-50 м. Для Новопристанской группы месторождений (Межевой Лог, Барсучий Лог, Первомайское, Блиново-Каменское, Кургазакское и др.) характерно пологое залегание пород (5-10°, реже 20-25°) и сравнительно слабая дислоцированность. Кукшикские месторождения (Красно-Каменское, Покровское, Айское, Новое и др) находятся в непосредственной близости к горной сильно дислоцированной части Урала. Рудный пласт их распадается на ряд отдельных тектонических блоков (чешуй), в результате чего многократно повторяется по паде-

нию. Угол падения пород здесь 35-50°. Средняя мощность бокситового горизонта 0,7 м, качество руды более низкое, чем на месторождениях северной группы.

Для Вязовской группы характерно преобладание оолитовых диаспор-шамозитовых руд (по составу отвечают аллитам и сиаллитам) над бокситами. Последние встречаются в виде мелких разобщённых залежей. Своеобразные оолитовые руды имеют небольшую мощность (до 1 м) в основании орловских слоёв и перекрываются либо известняками, либо толщей перемежающихся глинистых сланцев и кварцевых песчаников. Вверх по разрезу такая толща постепенно сменяется известняками.

Д.Г.Сапожников (1974) считает диаспор-шамозитовые породы морскими образованиями, а красные бокситы – континентальными. Последние, по его мнению, отлагались на закарстованной поверхности карбонатных пород, на прилегающих участках суши (или коралловых островов), невысоко над уровнем моря. «Характер этой поверхности, так же как и в случае североуральских месторождений, напоминает современные карровые поля».

По нашему мнению, как бокситы, так и диаспор-шамозитовые породы являются морскими по генезису. О находках фауны уже говорилось. Подчеркнём также, что шамозита много и в промышленных месторождениях ЮУБРа. В связи с быстрым изменением этого минерала его роль недооценивается. Примечательно и то, что серые бокситы рассматриваются Д.Г.Сапожниковым как результат прибрежно-морской седиментации. Для «отрыва» серых бокситов от красных по условиям формирования (морские и континентальные осадки) нет должных оснований.

«Площади моря с изрезанной береговой линией, многочисленными островами, отмелями и впадинами между ними, - пишет Н.М.Страхов (1962, т.1), - являются идеальным рудообразующим ландшафтом, ибо в этих условиях гидродинамический режим ослаблен и вынос тонких частиц из прибрежной зоны в пелагическую сведён к минимуму». Эта обстановка, по мнению академика, весьма благоприятна для образования бокситов, которые состоят из нерастворимого в воде материала, при непосредственном поступлении его с берега, с континента. В большинстве случаев рудонакопление осуществляется при пассивном тектоническом режиме седиментационной области, когда поступление в бассейн терригенного материала значительно ослаблено. Все перечисленные условия достаточно полно проявляются при анализе бокситонакопления в регионе.

Сведения о стратиграфии отложений франского яруса девона (Домрачев и др., 1948; Тяжева, 1964) позволяют детально рассмотреть условия залегания бокситов на западном склоне Южного Урала.

В нижнефранском подъярусе выделяются пашийские и кыновские слои. Первые залегают на различных горизонтах среднего девона (от ваняшкинских до чеславских слоёв), местами на ашинской и миньярской свитах, и сложены преимущественно песчаниками, алевролитами, аргиллитами, глинами; в верхней части обычны прослои глинистых известняков. Для слоя характерно ожелезнение – в виде тонких линз (до10 см) и пластов бурого железняка, оолитовых алюможелезных руд и интенсивной ржавой окраски песчаников. Мощность слоя в районе бокситовых месторождений 0-8м.

Кыновские слои залегают обычно на пашийских слоях (постепенно сменяя их), реже - на чеславских и бийских слоях (возможно и на породах ашинской свиты – западное и северное крыло Сулеймановской антиклинали). Представлены глинистыми и песчанистыми известняками, мергелями. Мощность 2-12 м.

Среднефранский подъярус включает саргаевские слои, доманиковые и самсоновские. Саргаевские слои занимают стратиграфическое положение между кыновскими и доманиковыми слоями и связаны с ними постепенными переходами. Сложены в основном глинистыми известняками, иногда с прослоями доломитов. Мощность 3-10 м. Для доманиковых слоёв характерно тонкое переслаивание пород и высокая

битуминозность. В сложении принимают участие чёрные известняки, глинистые сланцы, мергели и кремни. Максимальная мощность 15 м. Самсоновские слои венчают разрез среднефранского подъяруса. Состоят преимущественно из светлосерых известняков, местами такого же цвета доломитов. В нижней части этих слоёв иногда развиты тёмносерые известняки. Обычная мощность слоя 30-35 м; в отдельных разрезах – до 60-140 м.

Орловские слои верхнефранского подъяруса залегают с размывом на самсоновских слоях, реже – на доманиковых и саргаевских. Для орловских слоёв характерна резкая изменчивость литологического состава как по вертикали, так и в горизонтальном направлении. В наиболее типичных разрезах выделяют рудоносный горизонт и надрудную пачку. В красных бокситах, слагающих нижнюю часть рудного горизонта (район ЮУБРа), найдена морская фауна. В подошве бокситов залегают, как правило, белые закарстованные известняки самсоновских слоёв (в этом случае присутствует бокситовая брекчия), в меньшей мере – тёмносерые известняки более низких горизонтов этих слоёв (контакт ровный, бокситовой брекчии нет).

На крыльях Сулеймановской антиклинали (ст.Вязовая, Усть-Катав) и на запад до с.Серпеевки рудный горизонт сложен бокситоподобными оолитовыми породами и пёстрыми глинами. Бокситы здесь встречаются редко, в форме небольших линзовидных залежей. Западнее и северо-западнее с.Серпеевки бокситы отсутствуют. Надрудная пачка орловских слоёв на крыльях Сулеймановской антиклинали сложена кварцевыми песчаниками, иногда с шамозитовым цементом, глинами и известняками.

В районе бокситовых месторождений (Новопристанская и Кукшикская группы) надрудная пачка фациально замещается известняками, иногда сильно загрязнёнными песчано-глинистым материалом, с остатками растений и панцырных рыб. Часто встречаются прослои коралловых известняков, которые вверх по разрезу переходят в известняки теодоссиевых слоёв. У Симского завода орловские слои сложены кварцевыми песчаниками, а у Миньярского завода – пачкой мергелей и глин.

Как пашийские, так и орловские слои являются базальными. Они свидетельствуют о наличии перерывов в осадконакоплении, предшествовавших формированию нижнефранского – пашийского и верхнефранского – орловского седиментационных циклов.Известняки верхней пачки орловских слоёв мало отличаются от известняков теодоссиевых слоёв. Последние в некоторых местах залегают на самсоновских слоях. С.М.Домрачев и др. (1948) подразделяют теодоссиевые слои на устькатавскую и айлинскую свиты. Сложены они серыми слоистыми известняками, в меньшей мере - доломитами. В нижней части иногда встречаются прослои глинистых сланцев. Мощность теодоссиевых слоёв до 220 м.

Условия залегания бокситов ЮУБРа рассмотрим на примере Кургазакского месторождения. Дадим также конкретную характеристику вмещающих пород в объёме франского яруса (стратиграфия, литология).

Пашийские слои залегают на закарстованной поверхности чеславских светлосерых известняков. Представлены глинистой породой от коричнево-красных до зеленовато-серых тонов, очень похожей на бокситы. В основании слоя – светло-бурые глинистые песчаники с желваками (до 3-4 см) шамозитового состава. В красных глинах около 30% глинозёма, а в серых – около 20% при 40 и 50% кремнезёма соответственно.

Кыновские слои связаны с пашийскими постепенным переходом. Сложены плитчатыми сильно глинистыми известняками зеленовато-серого цвета. Мощность их, как и пашийских, не более 2-х м. Выше идут массивные доломитизированные известняки (1,5 м) саргаевских слоёв с обильной фауной брахиопод и кораллов. Доманиковые слои (9 м) представлены мергелистыми битуминозными известняками с прослоями доломитизированных и пиритизированных разностей. Окраска их почти чёрная. Слои исключительно богаты фауной. Самсоновские слои (до 30 м) характеризу-

ются массивными известняками от светло-серых до розовых тонов. Глинистой составляющей в них не больше 2,5%. Низы слоя состоят из тёмно-серых мелкозернистых битуминозных известняков. В верхней части слоя известняки рифогенные, закарстованные. Граница с вышележащими бокситами неровная.

Орловские слои в своей нижней части представлены горизонтом бокситов. Надрудная пачка сложена известняками (снизу вверх): серыми пиритизированными (до 1 м), глинистыми зеленовато-серыми (до 1,5 м) и тёмно-серыми мергелистыми с фауной кораллов (3-5 м). Выше по разрезу идут плитчатые зеленовато-серые глинистые известняки (1-2 м) и тёмно-серые очень плотные массивные известняки. Верхняя граница надрудных известняков проводится условно по появлению доломитизированных разностей. Мощность орловских слоёв до 40 м.

В отложениях теодоссиевых слоёв преобладают серые до тёмно-серых плотные доломитизированные известняки, реже встречаются тёмно-серые доломиты, битуминозные и окремнённые (устькатавская свита, по Домрачеву и др.). Мощность этих отложений до 200 м. Выше идут толстослоистые серые известняки (до 260 м), участками сильно окремнённые (айлинская свита).

Рудная залежь в виде монолитного пласта бокситов вытянута в северо-восточном направлении. Длина её в плане 2400 м, ширина 800 м, средняя мощность 2,75 м (изменяется от 0 до 6,15 м). В основании залегают красные бокситы (2,45 м), в кровле – серые (0,30 м). Граница между ними или ровная и резкая, или постепенная. Наблюдается внедрение серого боксита в красный, и наоборот.

На месторождении, как и в целом для ЮУБРа, выделяют яшмовидные и тонкообломочные (бобовые) разности. Размер бобовин до 1,5 мм, цемент замещения. Из минералов глинозёма развиты бёмит, диаспор (мало), шамозит, каолинит; другие минералы – гематит, кальцит, пирит. Последнего особенно много в серых бокситах. Мощность таких бокситов до 0,6 м в случае, когда они встречаются совместно с красными, до метра и более – где они полностью слагают рудное тело (в краевых зонах). На красные бокситы приходится 88% объёма рудной массы, на серые – 12%.

Распределение пирита в серых бокситах от равномерного до гнездового и прожилкового, а также примазок по плоскостям скола. Пирит в виде мелких зёрен содержится как в цементе, так и в бобовинах, участками полностью замещая их. Красные бокситы по сложению массивные, иногда плитчатые, трещиноватые. Мощность их в пределах месторождения от 0 до 5,85 м, в среднем 1,8 м.

Верхний контакт серых бокситов с покрывающими известняками ровный, но не всегда резкий. В большинстве случаев серый боксит вверх по разрезу сменяется пиритизированным известняком. Интенсивная пиритизация до одного метра от рудной залежи.

Глубина залегания бокситов от дневной поверхности в пределах 215-530 м и зависит в основном от гипсометрических отметок кровли рудного тела, в меньшей мере – от рельефа дневной поверхности. Скважины, расположенные по оси антиклинального поднятия, имеют наиболее высокие отметки.

В бокситах ЮУБРа содержания глинозёма ниже, а кремнезёма выше, чем в бокситах СУБРа. Их минералогия в целом представлена бёмитом, шамозитом, каолинитом, гематитом, пиритом, кальцитом; встречаются диаспор и сидерит; минералы титана на рентгенограммах не видны. Из 47 изученных нами проб диаспор обнаружен в 10-ти из них. И только в 2-х не сопровождается бёмитом. Выше отмечено, что на ЮУБРе нет марких бокситов. Преобладают яшмовидные разности; обломочная и оолитовая структура их выявляется при обесцвечивании. В серых бокситах кровли много пирита, как и в глинистых сланцах и известняках, залегающих выше. В бурых бокситах много прожилкового кальцита. Содержания скандия в бокситах ЮУБРа и смежных с ними породах показаны в табл. 5.3.1 и 5.3.2 по нашим данным и по данным В.А.Тенякова (анализы выполнены в ВИМСе) в табл. 5.3.3. Они мало разнятся

Таблица 5.3.1

Скандий в бокситах ЮУБРа, вес. %

Наименование	Интервал		Число проб	Средние содержания					$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$	$\frac{Ti\cdot10^2}{Al}$
	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	TiO_2(Ti)	Al_2O_3(Al)	$Fe_2O_3^o$	Sc				
Бокситы:												
1)	<15	>60	5	6,75	3,02(1,81)	64,66(34,21)	8,62	0,0048	9,58	1,40	2,65	5,29
2)	«	>50<60	23	6,32	2,53(1,52)	54,61(28,89)	22,36	0,0063	8,64	2,18	4,14	5,26
3)	«	>40<50	8	10,30	2,21(1,33)	47,80(25,29)	21,98	0,0055	4,64	2,17	4,14	5,26
Бокситы, разубоженные карбонатами:												
	<10	<40	10	4,42	1,62(0,97)	35,30(18,67)	12,95	0,0034	7,99	1,82	3,51	5,20

Таблица 5.3.2

Скандий в бокситовых породах ЮУБРа, вес. %

№№ п/п	SiO_2	TiO_2(Ti)	Al_2O_3(Al)	$Fe_2O_3^o$	Sc	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Ti\cdot10^2}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^4}{Al}$	$\frac{Sc\cdot10^3}{Ti}$
1	22,92	0,88(0,53)	19,5(10,32)	8,33	0,0018	0,85	5,14	1,74	3,40
2	33,95	1,34(0,80)	28,9(15,29)	12,85	0,0023	0,85	5,23	1,50	2,88
3	27,61	1,51(0,91)	33,0(17,46)	14,45	0,0027	1,20	5,21	1,55	2,97
4	15,60	2,27(1,36)	49,7(26,29)	18,90	0,0060	3,19	5,17	2,28	4,41
5	17,30	2,47(1,48)	50,0(26,45)	14,73	0,0055	2,89	5,60	2,08	3,72

Таблица 5.3.3

Скандий в бокситах и смежных с ними породах ЮУБРа, вес. % (по материалам В.А.Тенякова)

Наименование	Интервал		Число проб	Средние содержания					$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Ti \cdot 10^2}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
	SiO_2	Al_2O_3		SiO_2	$TiO_2(Ti)$	$Al_2O_3(Al)$	$Fe_2O_3^{o.}$	Sc				
Бокситы:												
1)	<15	>50<60	23	6,55	2,59(1,55)	54,31(28,73)	22,53	0,0065	8,29	5,40	2,28	4,23
2)	«	>40<50	9	11,18	2,37(1,42)	48,53(25,67)	23,13	0,0056	4,34	5,53	2,18	3,93
Известняк битуминозный												
			1	0,38	<0,01	3,20(1,69)	0,78	не обн.	8,42	-	-	-
Известняк пиритизированный												
			1	2,70	0,54(0,32)	12,50(6,61)	11,49	0,0016	4,63	4,84	2,42	5,00
Боксит с известняком												
			1	0,60	1,35(0,81)	32,20(17,03)	10,58	0,0030	53,67	4,76	1,76	3,70
Боксит красный												
			1	16,72	2,28(1,37)	46,20(24,44)	21,19	0,0047	2,76	5,61	1,92	3,43
Боксит серый												
			1	6,10	3,00(1,80)	64,80(34,28)	9,78	0,0039	10,62	5,25	1,14	2,17

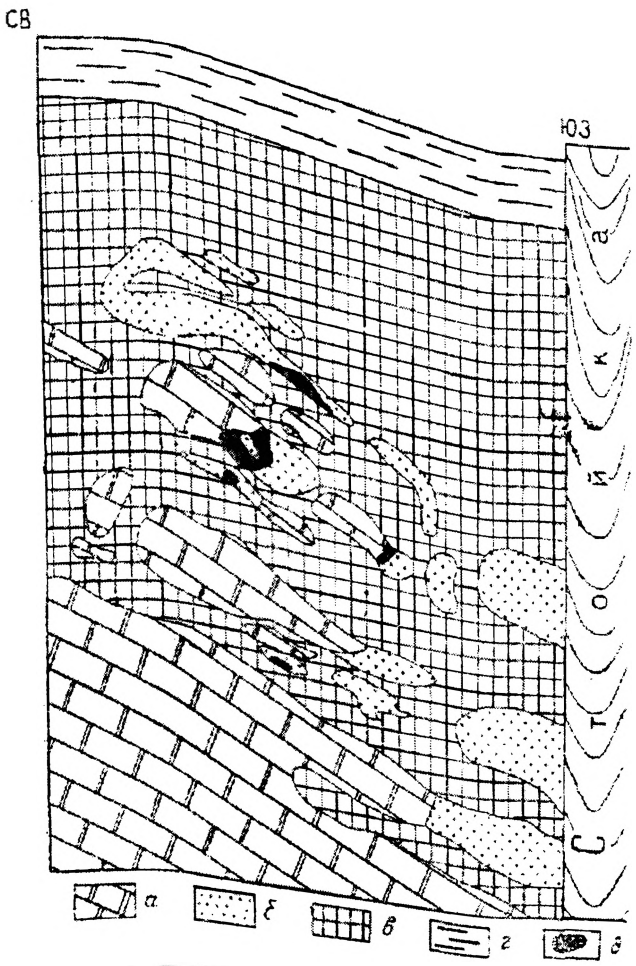


Рис. 5.3.1. Месторождение Межевой Лог, ходовое отделение между штреками. 2,3. Зарисовка зоны выветривания боксита ЮУБРа (по Гладковскому и Рудновой):
а – известняк (почва рудного тела);
б – базалюминит;
в - боксит красный яшмовидный;
г – выветрелый серый пиритизированный боксит;
д – аллофан черный.

Рис. 5.3.2. Штуф с вторичными минералами (там же). 1 – столбчатый базалюминит; 2,3 – гиббсит; темное между гиббситовыми слоями – красный яшмовидный боксит.

между собой. Не будем акцентировать внимание на частностях. Отметим главное. И титан и скандий находятся в удивительно выраженной парагенетической ассоциации с алюминием. Ни кальцитизация, ни пиритизация практически не меняют соотношение Ti/Al, Sc/Al и Sc/Ti. Это же справедливо и для бокситов с разным кремнёвым модулем. И только в бокситах с низким $Fe_2O_3^{o.}$ (меньше 10%, против обычных около 20%) падает величина отношения скандия к алюминию. Подобное явление, как и на СУБРе, объясняется выносом части скандия наряду с выносом железа. Минералы титана сохраняются полностью. В пяти наших пробах с Al_2O_3 > 60% на долю железа в пирите приходится 3,9% (4,5% S), на остальные минералы – 2,1%. CaO в пробах меньше 0,5%. Бокситы по окраске серые или зеленовато-серые; залегают в кровле красных бокситов.

При окислении пирита образуется серная кислота, которая растворяет и бёмит и каолинит, т.е. переводит алюминий в раствор. В зоне контакта с карбонатами происходит нейтрализация таких растворов с выпадением в осадок новых минералов, как это показано в статье А.К.Гладковского и М.Я.Рудновой (1964). Мы воспроизводим зарисовку зоны выветривания бокситов на ЮУБРе и фотографию штуфа с вторичными минералами (рис. 5.3.1 и 5.3.2). «К результатам сернокислотного выветривания, - пишут эти авторы, - относится обязательное совместное нахождение гиббсита с базалюминитом, реже с алюминитом, часто с аллофаном». Сернокислое железо удаляется первым, бурый боксит осветляется, а участки с вторичными минералами выглядят снежно-белыми.

Из коллекции А.К.Гладковского нами заново проанализированы и красный яшмовидный боксит (обр.647), и вторичные минералы – гиббсит (обр.298), аллофан (обр.231), алюминит (обр.195) и аллофан с примесью гиббсита, найденные нами в отвалах месторождения Межевой Лог (шахта 5). В этих минералах нет ни железа, ни титана, ни скандия, ни галлия. Наряду с железом редкие элементы выносятся сернокислым раствором. Что же касается титана, то в составе своих носителей, главным образом анатаза, он не участвует в реакциях с серной кислотой.

Кроме ЮУБРа участие сернокислых растворов в переносе алюминия можно проследить на примере бокситов тульского типа (по классификации Бушинского, 1975).

К.Н.Трубина (1958) приводит такой химический состав бокситсодержащих пород Шенуровского месторождения в Подмосковном угольном бассейне (вес. %):

Разновидность	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	П.п.п.	Прочие*
Аллофан-гиббситовая	9,40	54,90	0,00	34,62	1,20
Аллофан-галлуазит-гиббситовая	16,36	45,44	1,16	36,64	0,73
Галлуазит-каолинит-гиббситовая	26,62	39,12	1,08	31,20	1,92

$CaO+MgO+SO_3$; TiO_2 в породах нет.

Кроме названных минералов в незначительном количестве встречаются кварц, гидрогетит, алюмогидрокальцит и др.

Бокситсодержащие породы (C_1^2) залегают в карманах известняков упинского горизонта нижнего карбона (C_1^{up}). Мощность их в большинстве случаев меньше 1,0 м; очень редко до 4-8 м. Перекрываются глинистыми породами и песками (C_1^3). Глубина залегания от дневной поверхности в пределах 20-30 м. Подобные образования являются хемогенными по генезису – за счет растворов серной кислоты (при окислении пирита в угленосных глинах C_1^2). При отложении пород основного угольного комплекса (C_1^3) они размывались.

Можно заключить, что в минералах бокситсодержащих пород тульского типа, как и в минералах из зоны сернокислотного выветривания бокситов на ЮУБРе, не будет скандия. Вместе с Fe^{2+} он выносится за пределы рудных тел. Алюминий же в форме

$Al_2(SO_4)_3$ хорошо растворяется в воде (40-50 г на 100 г воды при температуре 30-50°С) и в соприкосновении с известняками выделяется в виде коллоидного гидроксида $Al(OH)_3 \cdot aq$.

Постоянство отношения титана к алюминию в бокситах ЮУБРа свидетельствует об однородности материнских пород, которые были подвергнуты латеритному выветриванию, а переотложенный материал явился бокситовой сущностью. Можно также предположить, что выветривались вулканогенные породы, близкие к андезитовым порфиритам СУБРа. К этому выводу приводит среднее отношение титана к алюминию, вычисленное по 78 пробам (нашим и В.А.Тенякова). Оно равно 5,33 ($1{,}445 \cdot 10^2 : 27{,}13$); в андезитах, по А.А.Беусу (1981), эта величина равна 5,55. При коэффициенте накопления Al и Ti в латеритах, близком к трём, будем иметь в материнских породах 9,04% Al и 0,48% Ti. Эти цифры соответствуют андезитам. Возможно, что покровы этих пород в смеси с вулканогенно-осадочным материалом не имели большой мощности и полностью были эродированы в последевонское время, как и предполагают многие исследователи.

Начало такому процессу было положено смывом латеритной коры. Большое число месторождений бокситов на Южном Урале и ещё большее число диаспор-шамозитовых проявлений свидетельствуют о значительной области горных пород, охваченной латеритным выветриванием. Отсутствие крупных месторождений в регионе связано скорее всего со слабой изрезанностью известняков подошвы для захоронения мощных толщ рудного материала.

Генезис диаспор-шамозитовых руд (по другому – диаспор-хлоритовых пород), как и бокситов, отвечает, по нашему мнению, латеритно-терригенной гипотезе. Очень тонкий латеритный материал накапливается в морских прибрежных условиях. Структурная специфика такого материала с обилием оолитов и пизолитов – результат диагенетических процессов, вероятность которых отметил Д.Г.Сапожников (1974). Однако этот автор и А.К.Шарова с М.Я.Рудновой (1974) явно преувеличили хемогенную природу пизолитовых пород. Последние авторы даже считают, что «хлоритовые оолиты накопились путём выпадения из растворов в восстановительной среде». По мнению же Д.Г.Сапожникова, оолиты формировались «в железисто-глинозёмисто-кремнистом осадке, отложившемся хемогенным путём на дне водоёма».

В хлорите из Вязовской группы месторождений, который определён уральскими геологами как стриговит, содержится 24,04% Al_2O_3 и 0,51% TiO_2. В работе А.К.Гладковского и А.К.Шаровой (1951) приводятся полные анализы бокситов, аллитов и сиалитов из этой же группы месторождений. TiO_2 в перечисленных образованиях от 1,51% до 3,47%. При наличии таких содержаний титана в осадках нет оснований приписывать им хемогенное происхождение. В образце боксита за №305 содержится (в %): 5,54 SiO_2, 2,11 TiO_2, 48,16 Al_2O_3, 19,98 FeO и только 3,81 Fe_2O_3. Высокое содержание FeO не показатель того, что железо, как и другие компоненты, выпало из растворов в условиях морской среды. Диаспор, бёмит и каолинит, в сочетании с минералами титана, служили, вероятно, той затравкой, вокруг которой и формировались оолиты преимущественно шамозитового состава.

В этом случае надо признать, что кристаллическая решётка шамозитов могла сформироваться в диагенезе только при наличии подобающих компонентов в растворе. Если в изначальном латеритном материале был гиббсит, то в условиях морской среды он частично растворился, а большей частью перешёл в диаспор и бёмит. Первой была стадия дегидратации в осадке, а затем стадия образования шамозита под влиянием органики и с участием биогенного и кластогенного кремнезёма. Изоморфное вхождение ряда малых элементов, в том числе скандия, в кристаллическую решётку шамозита не исключается.

6. СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ КАЗАХСТАНА

6.1. Месторождения Амангельдинской группы

Первые достоверные результаты по скандию в бокситах Аркалыкского месторождения авторы получили в середине 70-х годов. Они были весьма ценными. Встала задача дальнейшего изучения геохимии этого перспективного металла. Как большие, так и малые элементы не только рассеиваются в природных условиях, но и концентрируются в значительных количествах в соответствии с присущими им законами. Такие законы и на современном этапе осознаны не полностью. Часто такому осознанию мешают «авторитеты», когда их мнение выдаётся за истину в последней инстанции. Так было с генетикой, кибернетикой, геологией и сохраняется сейчас в геохимии. В значительной мере геохимия стоит на механистических позициях, о чём подробно написал Н.М.Страхов (1970) в блестящей статье «К вопросу о количественных методах исследования осадкообразования геологического прошлого», не утратившей своего значения и в новом столетии.

Четверть века назад авторы были далеки от участия в серьёзных дискуссиях и считали, что главное в геохимии – это накопление фактов на достоверной аналитической основе. Такой подход справедлив и сейчас. Интерпретация же фактического материала должна опираться на всю сумму научных знаний и не тормозиться авторитарно.

В двух бокситорудных районах Казахстана, детально разбуренных и, казалось бы, до конца изученных многочисленными отрядами местных и столичных геологов на протяжении последних 40-50 лет, нами сделаны два важных открытия. Выявлены уникальные концентрации скандия в бокситовых породах Амангельдинского района и уникальные концентрации цинка (в меньшей мере свинца) под бокситовыми породами Краснооктябрьского месторождения. Детальному описанию первого открытия и посвящена настоящая глава.

Коллекция образцов с Аркалыкского месторождения (1971 год), тщательно изученная нами в Караганде, была проанализирована на редкие элементы уже на Урале (в лабораториях г.Полевского и г.Свердловска). Образцы отбирались с целью изучения геохимии титана. Одни авторы считают этот элемент устойчивым (в форме окислов) в коре выветривания и при изменении бокситов (силификация, вынос железа, сидеритизация), другие приписывают ему высокие миграционные свойства. В бокситах месторождения с содержанием Fe_2O_3 10-20% около 2,5% TiO_2. Надо было найти образцы, которые на порядок различались бы по TiO_2, и выяснить причину такого различия. Естественно, что основное внимание было уделено образцам с низким содержанием окисного железа (фактически общего, так как величина FeO в бурых бокситах района меньше 1%, а в белых – на порядок ниже). Как оказалось в дальнейшем, это был счастливый случай («яблоко, упавшее на голову Исаака») для выяснения геохимии не только титана, но и скандия. Подробное обсуждение поведения других редких элементов опускаем, чтобы избежать перегрузки цифровым материалом и неуместных в данной работе дискуссий.

Сразу сделаем оговорку, что метод абсолютных масс (изоволюметрический), рекомендуемый Н.А.Лисицыной (1966) как «наиболее объективный» при рассмотрении поведения элементов в процессе изменения пород, нами не принимается. Остаёмся на позициях компонента-свидетеля, в качестве которого мы выбрали титан, пренебрегая очень слабой миграцией его в элювиальном процессе. Абсолютно геохимически неподвижных элементов в корах выветривания нет. Это утверждение Н.М.Страхова (1970) является справедливым. Но ведь нет и абсолютно точных методов анализа. К тому же объёмный вес рыхлой породы - в значительной мере случайная величина. При отборе образцов в сухую или влажную погоду эта величина будет разной. В то же время химические анализы выполняются из высушенной при 105°С навески. Из рекомен-

даций пропагандистов метода абсолютных масс ($N=A*\gamma/100$, где N – количество элемента в мг/см^3 породы, А – содержание элемента в вес.%, γ – объёмный вес породы) неясно, какие же допуски для А и γ можно принимать для образцов из одной зоны выветривания и какой величине отдавать предпочтение.

Способ «элиминирования» результатов далеко не объективный. Для амфиболитов и хлорит-амфиболовых сланцев Украинского кристаллического массива Н.А.Лисицына вычисляет среднее по 12 образцам. При этом SiO_2 меняется от 30 до 75%, TiO_2 от 0,25 до 1%, Al_2O_3 от 3,5 до 17%, Fe_2O_3 от 0,4 до 11,3%, FeO от 7 до 21% и т.д. Для малых элементов вариации в содержаниях ещё более значительны. Объяснение – в неравномерности распределения элементов в исходной породе, и этот фактор в той или иной степени будет сказываться на продуктах коры выветривания.

Как же элиминировать влияние этого фактора при анализе того или иного элемента – спрашивает Н.А.Лисицына? Двумя приёмами – её ответ. «Во-первых, необходимо брать достаточное количество образцов коренных пород (слово «достаточное» не разъясняется; в большинстве своих примеров Н.А.Лисицына оперирует 1-3 анализами. – Авт.), чтобы получить надёжное среднее, с которым потом и следует сравнивать поведение элемента в той или иной зоне коры выветривания (а как быть, если коренная порода неизвестна или недоступна для взятия образцов? – Авт.). Во-вторых, оперировать следует средними величинами элементов разных зон, взяв при этом образцы с одинаковой степенью выветривания, лишённых вторичных концентраций элементов» (после петрографических исследований и получения химических анализов; «аномальные» результаты произвольно выбросить; какая уж тут объективность в исследованиях? – Авт.).

Детальное изучение минералогии и петрографии разреза элювия, пишет Н.А.Лисицына дальше, «должно предшествовать отбору образцов на химический и спектральный анализы». Рекомендация замечательная, но только нет примеров её реализации на практике. Для устранения влияния неравномерности выветривания и вторичной минерализации снова рекомендуются два метода. «Первый заключается в вычислении средних величин концентрации каждого элемента в каждой зоне коры, при этом из подсчёта исключают как отчётливо менее выветрелые реликты, так и участки вторичной минерализации» (всё субъективно. – Авт.).

Исключив из рассмотрения участки вторичной минерализации, Н.А.Лисицына по второму методу рекомендует вообще идеализировать выветривание, равномерно опуская его сверху вниз: образцы надо располагать «последовательно, по степени их выветривания, независимо от реального их нахождения в профиле коры. Получается профиль, отвечающий идеальному случаю... Для разных частей такого профиля, отражающих определённую стадию выветривания, также вычисляются средние с тем, чтобы по возможности снять влияние неоднородности распределения элементов в исходной породе».

Любопытно ещё одно замечание: степень выветрелости образцов перед тем, как отбросить часть результатов, «выясняют с помощью данных микроскопии, термического анализа, рентгена и их объёмных весов». У Н.М.Страхова (1970) об этом говорится короче. Сложность строения коры выветривания вызывает необходимость исключения образцов, маскирующих ход элювиального процесса. А это можно сделать лишь после предварительного петрографо-минералогического и химического исследования *«индивидуальных образцов и в значительном их числе,* в зависимости, естественно, от мощности исследуемой коры выветривания» (курсив Н.М.Страхова). Снова лишь качественное наставление: ни количество образцов, ни мощность, на которую их достаточно, не приводятся.

Из сделанных выписок видно, что рекомендации по изучению кор выветривания с применением метода абсолютных масс носят весьма субъективный характер. Вначале изучение комплексом известных методов энного количества образцов, а затем выбор

тех из них, которые соответствуют «идеальному профилю». Вот и получается, что реальная картина процессов выветривания подменяется вымышленной. В работе Б.М.Михайлова (1971), например, 55-метровый разрез латеритной коры выветривания на слюдисто-хлоритовых сланцах Западной Африки охарактеризован всего шестью образцами. Один образец на 10 м коры – мало это или достаточно, чтобы нарисовать идеальный профиль?

Метод абсолютных масс можно применять лишь в тех случаях, когда в продуктах выветривания сохраняется структура исходной породы. Из работ Н.А.Лисицыной, Б.М.Михайлова и других сторонников метода не видно, знают ли они об этом факторе? В практике геологоразведочных работ объёмный вес породы или руды, вычисленный по большому количеству единичных образцов, корректируется по объёмному весу в целике. После установления различий вводятся поправочные коэффициенты. При геохимических исследованиях кор выветривания, насколько нам известно, ещё никто не определял объёмный вес тех или иных продуктов в целике. В большинстве случаев авторы ограничиваются двумя-пятью образцами, чего явно недостаточно для получения надёжной средней величины. В случае привноса элементов применение метода абсолютных масс вообще недопустимо. И совершенно нелепо, когда его используют для отдельных образцов бокситов, взятых из разных месторождений.

Суммируем вышеизложенное словами Ж.Милло (1968): «как только структура материнской породы, сохранившаяся на первых этапах латеритного выветривания, окажется нарушенной, метод равных объёмов становится неприемлемым. Тогда в качестве постоянной при сравнении приходится использовать малоподвижные элементы. Это – методы подсчёта изохрома, изотитана, изоглинозёма. Для каждого профиля, обладающего своими геохимическими особенностями, необходимо выбирать наилучший метод для геохимического сравнения». Два элемента, из числа изученных нами, пригодны для пересчётов по методу компонента-свидетеля – это титан и цирконий. Но последний определяется далеко не всегда, содержания его малы, а методика определения довольно сложная, требуется постоянный контроль. Остаётся титан, как наиболее инертный, преимущественно в форме анатаза и рутила в корах выветривания и в бокситах.

Наука о микромире достигла выдающихся результатов, чего нельзя сказать о макромире в свете минералогии и геохимии. Не выяснены условия формирования многих минералов в коре выветривания, не объяснён с достаточной убедительностью парагенезис минералов свободного глинозема (диаспор – бёмит, бёмит- гиббсит, гиббсит – корунд), очень вяло ведётся работа по выяснению форм нахождения редких элементов в бокситах и других рудах, в младенческом состоянии пребывает геохимия органического вещества, на примитивном уровне объясняется (точнее сказать – постулируется) изоморфизм элементов в зоне гипергенеза. В целом, от уровня достижений сегодняшнего дня значительно отстаёт геохимия осадочных пород, а поиски полезных ископаемых в рыхлых отложениях часто ведутся плохо. При этом изучение таких отложений во многих случаях ограничивается макроописанием.

Необходимо ориентироваться не только на валовые пробы, но и на их составляющие. Такой подход более информативен, хотя наши лабораторные возможности были и остаются сейчас весьма ограниченными, особенно в части экспериментальной минералогии. Но и другие исследователи, судя по литературным источникам, не преодолели технических трудностей по выделению из бокситов чистых корунда, диаспора, бёмита, гиббсита, каолинита, шамозита, гематита, гётита, магнетита, маггемита, анатаза, рутила, ильменита, не говоря уже о редких минералах. Геохимическое изучение бокситов, да и многих других гипергенных продуктов, базируется в основном на валовых пробах. Поведение редких элементов на такой полиминеральной основе объективно не раскрывается, а «додумывается» тем или иным автором на базе своих знаний или, что чаще бывает, подгоняется под устоявшиеся схемы. Даже шаг в сторону от «вала»,

как это видно из табл. 6.1.1-6.1.3, приносит очень важную дополнительную информацию.

В каолинитовых глинах из кровли рудного тела содержания скандия находятся на уровне 10 г/т, что весьма близко к оценке Л.Ф.Борисенко (1989) для осадочных пород вообще – 8,2 г/т. В бокситовых продуктах из основной части рудного тела содержания скандия также низкие – в пределах 10-35 г/т. Максимум скандия приходится на каолинит-гиббситовые глины с тонкой органикой, залегающие в основании рудного тела. В них (табл. 6.1.3) скандия в 50-100 раз больше, чем в бокситах. О таких содержаниях – 1000-1500 г/т на исходное сырьё, насколько нам известно, раньше не сообщалось (не принимаем во внимание тех, кто получил информацию из наших рук и постарался в спешном порядке её опубликовать). В прокалённых пробах цифры ещё более привлекательны – 2000-3000 г/т и больше.

Чем тщательнее отделяется органогенная часть от каолинит-гиббситовой, тем больше в ней оказывается и скандия. Дело не в общей величине органического углерода, а в том, находится ли он в лигнитизированных растительных остатках, или в составе гуминовой и фульвовой кислот. Эти кислоты, несомненно, являются «ответственными» за перенос скандия и накопление его в органогенных глинах из низов рудной толщи. К этой мысли приближались многие геологи и научные работники, но у них не было веских доказательств, которые получены нами.

Кратко остановимся на интересе к органогенным глинам наших предшественников. В статье Ф.Г.Пасовой (1959), обобщающей исследования вещественного состава и структур бокситов и глин, проведённые в ВИМСе в начале 50-х годов, говорится, что на ряде участков Амангельдинского месторождения встречаются своеобразные углисто-глинозёмистые породы. Они лёгкие, землистого сложения, с сажистой органикой или включениями лигнита. Состав таких пород каолинит-гиббситовый. Кремнёвый модуль их по 4-м анализам меняется от 2,8 до 17, а величина потери при прокаливании от 37,3 до 54,7%. Анализы на редкие элементы не приводятся.

Справедливо отмечается, что углисто-глинозёмистые породы приурочены к глубоким впадинам, располагаясь в нижней или средней части рудоносных отложений в ассоциации с маложелезисиыми бокситами или огнеупорными глинами. Приводится разрез через 2-ой Ашутский участок. Формировались эти породы, по мнению Ф.Г.Пасовой, за счёт нормального каолинит-гиббсит-гематитового материала в результате восстановления и выноса железа «в стадию заболачивания водоёма и накопления торфяников».

Наша версия на генезис органогенных глин с высоким содержанием скандия, иттрия и редких земель приводится в конце главы. Здесь же заметим, что никаких следов торфяников в депрессиях нет. Среди находок преобладают остатки кустарниковой и древесной растительности. По данным споро-пыльцевого анализа, которые приводит А.Н.Волков (1959), в период бокситонакопления преобладали покрытосеменные, а из них миртовые, в особенности эвкалипты. Меньшая доля падает на семейства берёзы и бука. Из голосеменных росли сосна, кедр, таксодиевые.

Б.А.Тюрин и М.А.Кальменев (1959) указывают, что углистые бокситы (терминология этих авторов) приурочены к центральной зоне мощных бокситовых залажей сложного строения. Такие залежи располагаются «на крутых склонах рудовмещающих депрессий или в осевой части последних, над выходами чёрных пиритизированных аргиллитов и известняков фаменского яруса... Значительная часть запасов бокситов относится к их наиболее ценным абразивным и муллитовым (маложелезистым) сортам; в почве и кровле бокситов располагаются мощные крупные линзы основных огнеупорных глин (Al_2O_3 + TiO_2 от 34 до 39%, Fe_2O_3 от 1,5 до 4,0% на прокалённое вещество. – Авт.), а в особо глубоких чашевидных углублениях ложа депрессий – мелкие, но мощные линзы углистых бокситов, сажистых глин и лигнитов».

Таблица 6.1.1

Скандий в глинистых продуктах из верхней части рудного тела Аркалыкского месторождения, вес. %

№№ проб	Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	П.п.п.	К	Sc		Минералы, вес %	
								на исх. сырьё	на прок. сырьё	каолинит	прочие до 100%
71-4	Глина безжелезистая	44,90	1,37	39,06	0,42	14,05	1,163	0,00085	0,0010	96,5	3,5
71-5	«	44,52	1,85	38,10	0,32	14,68	1,172	0,00095	0,0011	95,7	4,3
71-7	«	44,28	1,95	37,94	0,86	14,60	1,171	0,0010	0,0012	95,2	4,8
71-9	«	44,35	1,77	38,52	0,36	14,75	1,173	0,00085	0,0010	95,4	4,6
71-12	«	43,94	2,20	38,05	0,32	14,57	1,171	0,0009	0,0011	94,5	5,5
71-15	«	44,30	1,50	38,70	0,35	14,72	1,173	0,0007	0,0008	95,3	4,7
71-14	Глина железистая	41,25	1,55	36,27	7,25	13,52	1,156	0,0010	0,0012	88,7	11,3
71-10	«	40,30	1,40	36,05	10,07	12,75	1,146	0,0013	0,0015	86,7	13,3
71-16-К	Каолинит, близкий к мономинеральному, из пробы 71-16	45,20	0,25	38,82	0,25	14,70	1,172	0,0006	0,0007	97,2	2,8
71-16-А	Включения с акцессориями из пробы 71-16	42,43	6,65	35,86	1,13	13,85	1,161	0,0036	0,0042	90,7	9,3
71-17	Каолинит, близкий к мономинеральному	44,85	0,35	39,25	0,34	14,15	1,165	0,0007	0,0008	96,4	3,6

Таблица 6.1.2

Скандий в бокситах и глинах из верхней части рудного тела Аркалыкского месторождения, вес .%

№№ проб	Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	П.п.п.	К	Sc		Минералы, вес %		
								на исх. сырьё	на прок. сырьё	каолинит	гиббсит	прочие
71-1	Боксит каменистый	17,22	6,85	50,05	0,97	24,40	1,323	0,0016	0,0021	35+1кв*	55,5	8,5
71-1Б	Бобовины	6,70	5,30	55,96	1,06	30,18	1,432	0,0011	0,0016	10+2кв*	81	7
71-1Ц	Цемент	24,18	7,40	46,30	0,88	21,32	1,271	0,0023	0,0029	52	40	8
71-2	Боксит каменистый	14,65	4,20	53,72	0,49	26,55	1,361	0,0007	0,0010	31,5	63,5	5
71-2Б	Включения каолинита	38,08	2,35	41,80	0,46	17,18	1,207	0,0008	0,0010	82	15	3
71-2Ц	Цемент (основная масса)	11,66	4,20	55,44	0,48	28,25	1,394	0,0007	0,0010	25	70	5
71-3	Боксит рыхлый	9,65	3,20	57,09	0,53	28,60	1,401	0,00075	0,00105	20,7	74,8	4,5
71-3Б	Бобовины	3,57	2,75	60,40	0,61	32,32	1,478	0,0002	0,0003	8	88,5	3,5
71-3С	Цемент	14,50	3,25	54,40	0,47	26,95	1,369	0,0009	0,0012	31	65	4
71-6	Глина каолинит - гиббситовая	34,75	2,90	43,37	0,64	17,80	1,217	0,0025	0,0030	75	21	4
71-8	Аллит	24,43	2,70	47,70	0,95	22,91	1,297	0,0026	0,0034	52,5	42,5	5
71-8Б	Бобовины	19,80	2,85	50,45	0,98	24,80	1,330	0,0022	0,0029	42,5	52,5	5
71-11	Глина каолинит-гиббситовая	27,40	1,90	38,61	15,06	16,50	1,198	0,0012	0,0014	59	23,5	17,5
71-11Б	Бобовины	7,10	3,85	42,41	23,77	22,55	1,291	0,0029	0,0037	15	57	28
62-11	Боксит сухаристый	1,61	3,37	59,32	2,47	31,39	1,458	0,0032	0,0046	3,5	88,5	8
62-19	Боксит конгломерато-видный с корундом	3,04	2,05	54,35	17,28	23,48	1,307	0,0036	0,0047	3кв*.	68+10* кор.	19
62-45	Боксит каменистый	1,33	2,40	51,29	17,38	26,80	1,366	0,0024	0,0033	3	76,5	20,5

Примечание: *кв. – кварц, кор. – корунд.

Таблица 6.1.3

Скандий в гиббсит-каолинитовых продуктах из нижней части рудного тела Аркалыкского месторождения, вес .%

№№ проб	Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^o$	CaO	MgO	П.п.п.	K	Sc	
										на исх. сырьё	на прок. сырьё
71-100	Гиббсит с небольшой примесью каолинита, плотный, светло-серой окраски	5,60	0,14	61,21	0,16	<0,10	<0,10	32,64	1,485	0,0059	0,0088
71-101	То же, с единичными кристаллами гипса	5,60	0,40	60,93	0,25	0,70	«	32,05	1,472	0,0082	0,0120
71-102	Гиббсит с каолинитом; сложение рыхлое, окраска молочно-белая, с кристаллами гипса. Пробы взяты из одной конкреции – от центра (71-100) к периферии (71-102)	11,40	1,06	56,07	0,31	2,60	«	28,40	1,397	0,0097	0,0136
71-103	Гиббсит с каолинитом; сложение плотное, окраска светлорозовая; проба из конкреции диаметром около 8 см	11,47	0,10	59,12	0,14	0,30	«	29,20	1,412	0,0059	0,0084
71-50	Глина тонкослоистая – одни прослойки состоят из чёрной органо-генной массы, другие - из желтовато-розовой глинистой массы обломочного сложения. 1) скандий в глинисто-органогенной массе 2) скандий в глинистой массе 3) скандий в глинисто-органогенной массе 4) скандий в органогенной массе	11,16	2,70	33,72	0,51	5,03	0,74	45,30 32,66 46,58	1,828 1,485 1,872	0,1200 0,0132 0,1635 0,2200	0,2200 0,0196 0,3060 >0,4000

Продолжение таблицы 6.1.3

№№ проб	Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^o$	CaO	MgO	П.п.п.	K	Sc	
										на исх. сырьё	на прок. сырьё
71-51	Глина органогенная с бледно-розовой	16,95	3,10	41,30	0,88	2,54	0,37	34,17	1,519	0,0830	0,1580
71-52	То же	18,12	3,15	41,36	1,05	2,23	0,52	32,40	1,479	0,0850	0,1260
71-53	То же	15,78	3,10	40,23	1,72	2,64	0,41	34,45	1,526	0,0920	0,1405
71-54-1	Чёрная органогенная составляющая из пробы 71-54	12,36	4,60	35,43	0,95	4,20	0,74	41,10	1,698	0,1580	0,2680
71-54-2	Гиббсит-каолинитовая составляющая из пробы 71-54	13,98	6,57	50,59	0,88	0,15	0,52	27,25	1,375	0,0167	0,0230
71-55-1	Тёмносерая органогенная составляющая с примесью гиббсит-каолинитовой массы из пробы 71-55	15,14	2,70	44,50	1,04	2,12	0,44	34,02	1,516	0,0920	0,1400
71-55-2	Беднорозовая каолинитовая составляющая из пробы 71-55	38,67	0,65	41,91	0,88	0,15	0,37	17,73	1,216	0,0122	0,0148
71-55-3	Светлосерые гиббситовые «журавчики» из пробы 71-55	6,10	0,35	58,72	0,24	0,25	0,17	33,20	1,497	0,0060	0,0090
71-56	Глина каолинитовая тёмно-серая с примесью органогенного материала	33,56	2,85	39,92	0,56	0,78	0,44	21,41	1,272	0,0387	0,0492

По сведениям упомянутых авторов, огнеупорные глины встречаются в широком возрастном интервале – от верхних горизонтов мезозойской коры выветривания до основания акжарской свиты (верхний эоцен – нижний олигоцен) пестроцветных глин. Этот факт свидетельствует о значительном выносе железа из отложений района, если вспомнить о симбатном или близком к нему накоплении алюминия, железа и титана в латеритных корах выветривания. Понятно, что редкие элементы, так или иначе связанные с железом (кристаллохимически, сорбционно и т.д.), не могли оставаться в стороне от миграции своего «хозяина». В дальнейшем вернёмся к этому чрезвычайно важному вопросу, памятуя о том, что запасы огнеупорного сырья значительно превышают запасы бокситов.

Резюмируем изложенное словами авторов статьи: «Промышленные залежи огнеупорного сырья приурочены, в основном, к бокситоносной толще и лишь частично (своей почвой или кровлей) захватывают (в наиболее глубоких осевых частях рудных депрессий) верхние горизонты подрудной толщи или (реже) основание надрудной». Лучшие по качеству высокоглинозёмистые разности находятся в кровле и почве бокситов, или залегают среди них в виде линз, пачек или прослоев. Наиболее выдержанной является подбокситовая пачка огнеупорного сырья.

Мощные линзы чёрных глин с остатками древесины Б.А.Тюрин и М.А.Кальменев отмечают в составе 1-ой залежи 7-го Аркалыкского участка. Есть такие же образования и в составе 1-ой и 2-ой залежей 2-го Ашутского участка, расположенного к юго-востоку от 7-го Аркалыкского. Все наши пробы, показанные в табл.5.1.1-5.1.3, приходятся на эти два участка.

После добычи бокситов сохранились лишь те глины с органикой, которые залегали в почве рудных залежей. «Углистые бокситы и лигниты» были встречены при разведочных работах также в глубоких карстовых воронках Верхне-Ашутского месторождения – на участках 8-м и 3-м в центральной части месторождения и 15-м Ашутском на южном фланге его. Невыдержанные линзы серых «углистых бокситов и лигнитов» в составе пород бокситоносной толщи 3-го Ашутского участка сопровождаются мощными пачками огнеупорных глин.

Любопытно генетическое резюме Б.А.Тюрина и М.А.Кальменева из фактов взаимоотношений бокситовых пород. Приведём его полностью. «Наличие постепенных закономерных переходов между железистыми и маложелезистыми бокситами, а также между последними и углистыми бокситами и лигнитами является прекрасным доказательством правильности хемогенной теории бокситообразования и наличия генетической связи между бокситоносными и угленосными фациями». Оба эти геолога ушли из жизни с глубокой верой в правильность своих убеждений. В конце главы будет показано, что приведённые факты могут быть истолкованы иначе, вне связи с «угленосными фациями». С сожалением приходится писать, что в теоретическом плане Б.А.Тюрин и М.А.Кальменев были крайне слабо подготовлены и опирались больше на свои деловые связи, не избегали и доносительства.

В бокситах Аркалыкского месторождения содержания окисного железа и кремнезёма очень близкие – около 12%, а глинозёма в четыре раза больше. В других месторождениях района – Северном, Нижне- и Верхнеашутском также мало Fe_2O_3 – 12-14%. Возникают две версии. Либо железа было изначально мало в материнских породах, либо оно вынесено в процессе десилификации пород и накопления бокситов.

Хотя необходимость комплексного изучения и использования органогенных каолинит-гиббситовых глин, подстилающих бокситы, стала очевидной для нас с середины 70-х годов, потребовалось ещё 10 лет, пока было начато опробование разрезов бокситовых пород района Амангельдинской группы месторождений.

Предложения об изучении таких глин высказывались и раньше, однако из-за небольшого объёма данных на основе полуколичественного спектрального анализа и отсутствия должной настойчивости они не были реализованы. Так, в 1950-53 гг. проверя-

лись радиоактивные аномалии, связанные с бокситами (35-55 гамм), и с большей активностью (100-150 гамм), связанные с чёрными глинами в почве бокситов. В отчёте 1953 г. выявленным аномалиям была дана отрицательная оценка на уран и торий. Анализы проб на скандий, иттрий и редкие земли не проводились.

В 1958-1959 г.г. в пределах Северо-Западного участка бокситов Северного месторождения при бурении были вскрыты серые и чёрные глины с активностью 70-350 гамм. Е.А.Севастьянов установил, что наибольшая активность приурочена к низам чёрных подрудных глин. В таких глинах было определено скандия до 300 г/т, столько же иттрия, лантана, до 1000 г/т церия. Этот геолог в отчёте 1963 года сделал правильный вывод (к сожалению, не реализованный в течение 25 лет в условиях громадных потерь сырья), что имеющиеся данные по аномалиям Северного месторождения бокситов при широком развитии в районе чёрных глин с активностью 60-120 гамм говорят о необходимости продолжения работ на радиоактивные и редкие элементы. «Чёрные глины необходимо рассматривать как потенциальное сырьё на многие элементы. Запасы этих глин в районе огромные» (в пределах нескольких миллионов тонн. – Авт.).

Для выделения наиболее богатых участков предлагалась постановка специальных работ. Такие работы, как сказано выше, не были поставлены. В отдельных пробах из подрудных глин с лигнитом было установлено до 300 г/т скандия, до 650 иттрия, до 35 иттербия, до 900 лантана и до 3100 церия.

Б.А.Тюрин (1962) по своим материалам на основе полуколичественного спектрального анализа сделал вывод, что «группа редкоземельных элементов имеет явно повышенную суммарную концентрацию в промышленных бокситах (485 г/т), однако последняя является в целом весьма низкой и вряд ли сможет быть достаточной для рентабельного попутного извлечения редких земель из красных шламов гидрохимического процесса получения глинозёма, даже при условии их суммарного концентрирования в шламе в 2-2,5 раза (за счёт извлечения глинозёма). При этом следует также учитывать, что в составе редких земель, концентрирующихся в промышленных бокситах, главную роль играют наименее ценные и малодефицитные их представители: церий и лантан, при крайне низком (ниже кларка) содержании иттрия».

Из приведённого видно, что Б.А.Тюрин, не изучив закономерности распределения редких элементов в отложениях бокситоносной толщи, сразу перешёл к их малоценности и к трудностям извлечения из красных шламов. Раздельная добыча бокситов и органогенных глин этим автором не рассматривалась, как и возможность переработки на редкие элементы только последних. Совершенно очевидно, что произведена подмена ценных органогенных глин красными шламами, в которых действительно мало редких металлов.

Приступив с осени 1987 года к систематическому изучению металлогении скандия, мы начинали практически со своих данных 70-х годов, проверенных разными методами. Но так как их объём был сравнительно небольшой (около 50 проб), то встала задача выяснить на представительном фактическом материале распределение скандия и иттрия во всём комплексе бокситоносных отложений с предпочтительным опробованием серых и чёрных подрудных глин. Методика количественного определения скандия к этому времени не была ещё разработана в Центральной лаборатории геологического объединения в г.Кустанае, поэтому многие данные получены в сторонних лабораториях с применением международных стандартов.

Количественные спектральные анализы проб с высоким содержанием скандия (больше 100 г/т), выполненные в лабораториях Наро-Фоминска (ВИМС) и Степногорска (ЦГХК), положены в основу исследований и приводятся в большей части таблиц.

В табл. 6.1.4 даются содержания скандия в пробах, отобранных на 1-й залежи 7-го Аркалыкского участка ещё до начала официальных работ. Необходимо было подтвердить ранее полученные результаты. В эту же таблицу включены и пробы, отобран-

ные позже (под индексом «Л») по заявкам Карагандинского университета и Целинного ГХК для проведения технологических испытаний по извлечению скандия.

Анализ данных в табл. 6.1.1-6.1.4 показывает, что содержания скандия в железистых бокситах находятся на уровне 25-35 г/т, резко уменьшаются в глинах и бокситах из верхней части рудного тела и также резко возрастают в серых и чёрных глинах (бокситах) из нижней части рудной толщи – до 1000 г/т и больше. Легко заметить, что для таких глин характерна ассоциация из трёх составляющих – каолинита, гиббсита и органического материала. В свою очередь, последний состоит из тонкого сажистого вещества и лигнитизированной древесины в виде обломков стеблей и стволов шоколадной окраски. В лигните и гиббсите скандия нет или очень мало.

Намечается, таким образом, связь скандия с тонкой органикой и каолинитом, на котором металлоорганические соединения могли сорбироваться. В процессе обеления бокситов под действием гуминовых и фульвовых кислот вначале удалялось в раствор железо, затем в небольших количествах и алюминий. Каолинит переносился в виде тонкой взвеси и «тащил» на себе часть скандия. Большая же его часть перенесена в составе органо-минеральных комплексов. В глубоких карстовых воронках такой хемогенно-суспензионный материал осаждался, в том числе благодаря нейтрализации растворов за счёт близко расположенных известняков. Алюминий выпадал в виде гиббсита, который сохранился в журавчиках, конкрециях и прожилках.

Процесс накопления материала был продолжительным, состав растворов и тонкой взвеси менялся, в итоге возникла та слоистость, которая нашла отражение в пробе 71-55. Одни прослойки состояли из каолинита, другие – из тонкого органогенного материала с обособленным в нём гиббситом. Нельзя исключать перенос частиц гиббсита и в составе суспензий, как и роли диагенетических процессов (собирательной кристаллизации) при литификации накопившегося материала.

Сульфидов железа (пирит, марказит) в пробах мало. Об этом можно судить и по низкому общему содержанию железа, и по содержанию серы (до 1%), которая определялась эпизодически. Практически нет в органогенных глинах и карбонатов – CO_2 меняется от < 0,1 до 0,4%. В гиббситовых конкрециях очень мало титана, циркония и галлия, что говорит о специфике этих элементов по отношению к алюминию. В пробе 71-16-А с высоким содержанием TiO_2 (6,65% - табл. 6.1.1) присутствует циркон, один из носителей скандия, как утверждается в литературе. В анатазе, главном титановом минерале в пробах, скандия, очевидно, нет.

По нашей версии, генетическая картина накопления редких металлов в низах рудоносной толщи Амангельдинской группы месторождений была следующей. Выветривание гидрослюдистых глин района или близких к ним по составу алевролитов и сланцев франского яруса привело к образованию за длительное время (от триаса до верхнего мела) нормальных железистых латеритов-бокситов. На границе же указанных силикатных пород и известняков фамена и турне формировались долинообразные понижения, осложняемые карстовыми просадками.

Гидрослюдистые глины, по А.Н.Волкову (1959), содержат около 1% TiO_2, 18% Al_2O_3 и 6,9% Fe_2O_3. Из 3-х металлов наиболее устойчивым в коре выветривания является титан, наименее устойчивым – железо. Средние цифры по TiO_2 в бокситах района отсутствуют, а для Al_2O_3 и Fe_2O_3 приводятся – 47% и 13% соответственно (Тюрин, Кальменев, 1959). Коэффициент накопления инертных элементов, рассчитанный по алюминию, равен 2,6. Примем его за основу. В этом случае TiO_2 в исходных бокситах района будет 2,6%, а Fe_2O_3 18%. Дефицит по оксиду железа в переотложенных бокситах составляет 5%.

Полученные цифры правдоподобны, если учесть значительное обеление бокситов и смежных с ними пород в районе и незначительные потери алюминия. Взяв за среднее содержание скандия в материнских породах его среднее в глинах вообще (11,8 г/т, по Борисенко, 1989) и умножив на 2,6, получим искомую цифру для бокситов

Таблица 6.1.4

Скандий в серых и чёрных глинах из бокситорудной толщи Амангельдинской группы месторождений, вес %

№№ проб	Материал	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO	MgO	П.п.п.	K	Sc	
										на исх. сырьё	на прок. сырьё
1	Глина каолинитовая серая	42,76	2,62	36,92	0,66	0,18	0,20	16,08	1,192	0,0040	0,0048
2	«	45,57	1,96	31,90	0,97	0,25	0,51	16,93	1,204	0,0040	0,0048
3	Глина каолинитовая серовато-чёрная	35,67	2,32	32,25	1,60	0,28	0,42	26,10	1,353	0,0036	0,0049
4	Глина каолинит-гиббситовая чёрная	17,72	2,11	43,71	2,19	0,74	0,43	31,84	1,467	0,0093	0,0136
5	Гиббсит из конкреций в глине	1,87	0,42	62,68	0,14	<0,10	<0,10	34,65	1,530	0,0009	0,0014
6	Глина органогенная чёрная (Л-1)	25,38	1,21	33,27	1,80	0,16	0,12	36,49	1,575	0,0160	0,0250
7	« (Л-3)	12,77	1,15	34,43	0,84	3,15	0,70	46,80	1,880	0,0285	0,0535
8	«	12,51	1,87	34,78	0,70	0,95	0,47	47,78	1,915	0,0094	0,0180
9	«	5,22	1,03	37,68	2,85	1,93	0,64	50,34	2,014	0,0113	0,0230
10	Глина с лигнитом (Л-2)	6,44	1,56	32,25	1,30	1,17	0,46	55,94	2,270	0,00705	0,0160
11	Глина с лигнитом	9,25	1,17	21,81	0,72	3,14	0,92	62,11	2,641	0,0212	0,0560
12	«	9,97	1,02	21,15	0,47	2,36	0,75	63,49	2,739	0,0120	0,0330
13	«	2,48	0,63	23,22	0,51	3,90	0,97	67,85	3,110	0,0114	0,0340
14	Лигнит с примесью глинистого материала	4,77	0,53	10,64	0,30	1,86	0,58	80,28	5,071	0,00585	0,0295
15	Лигнит	0,25	0,03	0,94	0,06	0,50	0,19	97,49	39,841	0,0006	0,0240

района – 30 г/т. Накопление же скандия в подрудных глинах, как сказано выше, произошло за счёт выноса его из верхних горизонтов латеритов-бокситов органическими кислотами. Это случилось уже после удаления из таких бокситов железа, но раньше массового переотложения бокситового и глинистого материала в подготовленные депрессии. Возможные формы нахождения скандия в зонах гипергенеза с позиций химии и кристаллохимии детально обсуждаются в специальной главе.

Миграция скандия под действием органических кислот сопровождалась миграцией и близких к нему по свойствам иттрия и редких земель, а также урана и тория. Радиоактивные элементы обладают своей геохимической спецификой и нами не рассматриваются, хотя аналитических данных по этим металлам накоплено достаточно много. В химическом плане не являются близнецами элементы и ряда скандий – иттрий – лантан. Основность ионов Me^{3+} и гидроксидов $Me(OH)_3$ увеличивается от скандия к лантану. Скандий в большей степени подвержен гидролизу, чем иттрий и тем более лантан.

Принято считать, что $Al(OH)_3$ и $Ga(OH)_3$ являются идеальными амфотерами, т.е. в равной степени обладают основными и кислотными свойствами. Однако новые данные показывают, что основные свойства $Al(OH)_3$ примерно в 25 раз сильнее, чем кислотные, тогда как кислотные свойства $Ga(OH)_3$ примерно в 450 раз сильнее, чем основные. С большей основностью алюминия по сравнению с галлием связываем разделение этих элементов под действием слабых органических кислот. Гиббсит из конкреций в органогенных глинах, близкий к мономинеральному, практически не содержит галлия (<10 г/т), тогда как в нормальных железистых бокситах с Al_2O_3 40-50% его 60-70 г/т. Ещё дальше, чем галлий, отстоят от алюминия скандий, иттрий, редкие земли. Нет достаточных оснований приписывать им изоморфизм с алюминием и железом. Их судьба в зоне гипергенеза, в частности, в органогенных глинах – бокситах, связана с высокомолекулярными органическими кислотами.

В табл. 6.1.5 и 6.1.6 приводятся содержания скандия, иттрия и редких земель в 16 пробах бокситов и глин с органогенной составляющей. В порядке номеров от лантана (57) к лютецию (71) укажем также интервалы содержаний (%): La < 0,003-0,0690; Ce < 0,030-0,350; Pr < 0,020-0,060; Nd 0,015-0,0220; Sm < 0,005-0,080; Eu < 0,008 (в пробе М-170 его 0,012); Gd < 0,009-0,0720; Dy 0,012-0,046; Ho < 0,0030-0,0058; Er < 0,0030-0,0280; Tm < 0,0030; Yb 0,0010-0,0195; Lu < 0,0030. Анализы выполнены в Центральной партии физико-химических методов исследования минерального сырья Комплексной экспедиции ВИМСа (г.Наро-Фоминск). Как видно из этих данных, органогенные глины представляют уникальное комплексное сырьё, стоимость которого во много раз превышает стоимость бокситов и огнеупорных глин.

Наряду с серыми и чёрными глинами с разным количеством органики отбирались и пробы (бокситы, глины) без этой составляющей, разные по окраске и литологии. Необходимо было удостовериться в низком содержании редких металлов в таком сырье. Приводим данные на этот счёт по всем опробованным месторождениям и участкам. В одних таблицах даются краткая литолого-минералогическая характеристика материала (с учётом рентгенофазового анализа) и содержания скандия в нём, в других – химический анализ проб на основные компоненты и результаты минералогических пересчётов на каолинит и гиббсит. В некоторых пробах присутствуют кварц и корунд. Ориентировочное содержание $C_{орг.}$ в пробах, показанное в табл. 6.1.4, вычислено как разница между п.п.п. и H_2O в каолините и гиббсите. Прямое определение $C_{орг.}$ не проводилось, как и детальное изучение рассеянной органики и видимых растительных остатков. Об этом можно только пожалеть, хотя близкая по теме работа и была выполнена раньше специалистами Ленинградского университета.

Таблица 6.1.5

Скандий, иттрий и основные компоненты в бокситах и глинах с органикой
из низов рудной толщи Аркалыкского (1) и Верхне-Ашутского (2) месторождений, вес. %

№№ п/п	№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^o$	CaO	MgO	П.п.п.	Sc	Y
									на исх. сырьё	
1)										
1	М-5	17,44	1,73	46,62	0,58	0,84	0,19	30,76	0,047	0,011
2	М-75	6,65	0,59	41,23	17,12	0,77	0,26	31,32	0,015	0,012
3	М-4	16,49	3,18	43,31	1,13	1,48	0,36	32,51	0,089	0,016
4	М-53	10,47	1,46	42,58	0,48	2,55	0,43	40,52	0,055	0,037
5	М-92	8,16	1,80	44,19	1,48	1,46	0,39	40,92	0,033	0,034
6	М-139	8,75	1,16	41,62	0,71	1,63	0,54	44,06	0,014	0,025
7	М-17	15,87	1,49	29,15	0,45	2,02	0,59	48,72	0,013	0,017
8	М-51	7,14	1,42	33,40	0,55	4,11	0,63	50,90	0,041	0,047
9	М-133	5,76	0,83	25,60	0,76	4,66	0,85	56,24	0,109	0,057
10	М-95	2,53	1,19	30,57	1,84	3,68	0,77	57,02	0,024	0,026
11	М-8	7,79	2,15	27,43	0,64	3,16	0,75	57,25	0,027	0,026
12	М-22	5,97	2,37	24,06	0,48	3,88	0,82	59,52	0,050	0,0255
13	М-11	7,46	1,60	20,75	0,44	3,97	0,98	64,05	0,037	0,015
2)										
14	М-314	23,50	1,57	42,59	1,01	0,45	0,37	29,38	0,010	0,034
15	М-320	19,36	1,70	38,75	0,63	0,63	0,45	36,76	0,0115	0,039
16	М-183	23,64	0,21	33,47	0,32	0,70	0,32	39,41	0,0046	0,010
17	М-170	8,42	0,32	13,98	0,26	3,12	1,05	71,28	0,053	0,0345

Таблица 6.1.6

Скандий, иттрий и редкие земли в пробах, показанных в табл. 6.1.5.
Результаты анализов на прокалённое сырьё, вес. %

№№ п/п	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	K*
1	0,068	0,016	<0.003	<0.03	0.0092	0.015	<0.005	<0.009	0.015	<0.003	<0.003	0.0021	1.444
2	0,022	0,033	«	«	0,066	0,033	0,013	«	0,016	«	«	0,0042	1,456
3	0,132	0,024	«	«	0,012	0,020	0,005	«	0,015	«	«	0,0030	1,482
4	0,092	0,063	0,0039	0,064	<0,003	0,098	0,018	0,025	0,023	0,0039	0,0087	0,0087	1,681
5	0,056	0,057	0,0060	0,037	«	0,050	0,010	<0,009	0,016	<0,003	<0,003	0,0060	1,693
6	0,025	0,045	0,0060	0,037	«	0,060	<0,005	«	0,018	«	«	0,0031	1,788
7	0,026	0,033	0,0050	0,049	0,021	0,054	0,011	0,010	0,016	«	«	0,0033	1,950
8	0,084	0,096	0,0090	0,144	0,039	0,200	0,040	0,044	0,040	0,0045	0,0160	0,0135	2,037
9	0,248	0,130	0,0200	0,100	0,032	0,180	0,080	0,051	0,045	0,0058	0,022	0,0195	2,284
10	0,056	0,060	0,0150	0,067	<0,003	0,072	0,021	0,012	0,016	<0,003	0,0057	0,0054	2,327
11	0,064	0,060	0,0054	0,073	0,024	0,084	0,020	0,018	0,023	0,0031	0,0066	0,0087	2,339
12	0,124	0,063	0,0096	0,106	0,028	0,132	0,026	0,026	0,029	0,0032	0,0060	0,0098	2,470
13	0,104	0,135	0,0081	0,081	0,019	0,096	0,018	0,015	0,017	0,0036	0,0054	0,0063	2,782
14	0,014	0,048	0,0067	0,040	0,005	0,021	<0,005	<0,009	0,018	<0,003	<0,003	0,0030	1,416
15	0,018	0,062	0,0039	<0,03	0,007	0,025	«	«	0,018	«	«	0,0048	1,581
16	0,0076	0,017	<0,003	«	0,011	0,018	0,007	«	0,012	«	«	0,0010	1,650
17	0,184	0,120	0,069	0,350	0,060	0,220	0,080	0,072	0,046	«	0,028	0,0190	3,482

Примечание: Eu – меньше 0,008%; только в пробе М-170 его 0,012%; Tm и Lu меньше 0,003% каждого.
*К – коэффициент пересчёта на исходное сырьё.

В табл. 6.1.7 и 6.1.8 сгруппированы все пробы с Аркалыкского месторождения, в табл. 6.1.9 и 6.1.10 – Нижне- и Верхне-Ашутского месторождений, в табл. 6.1.11 – с Северного. В табл. 6.1.12-6.1.15 даётся химический и минералогический состав проб.

Краткая геологическая характеристика опробованных участков следующая. Рудная залежь №1 на 7-м Аркалыкском участке является наиболее крупной. Она находится над зоной контакта карбонатных и сланцевых пород верхнего девона. Вытянута в северо-западном направлении. В осевой части депрессии залежь имеет большую мощность за счёт выполнения карстовых понижений в палеозойском фундаменте. В этих понижениях (воронках) наряду с бокситами присутствуют и органогенные глины, детально изученные нами на редкие металлы.

2-й Ашутский участок является крайним юго-восточным флангом Аркалыкского месторождения. Рудные залежи имеют сложное строение, залегают глубоко от дневной поверхности. В карстовых углублениях находятся бокситы, огнеупорные и железистые глины, «углисто-глинозёмистые породы» и лигниты. На этом участке нами взяты лишь 4 пробы боксита с гиббситом и корундом и 10 проб чёрных и пёстрых аргиллитов фаменского яруса, залегающих в борту карьера. Окраска последних в значительной мере связана с окислением пирита. Заметное повышение содержаний скандия в 2-х пробах аргиллитов (60-70 г/т в исходном сырье), возможно, связано с ошибками анализов.

На Нижне-Ашутском месторождении рудные залежи также имеют сложное строение; залегают в глубоких эрозионно-карстовых депрессиях. Органогенные глины здесь не встречены. Опробованы участки (с севера на юг): Западно-Аркалыкский, 5-й и 6-й Ашутские. Наряду с бокситами и каолинитовыми глинами взяты пробы аргиллитов чёрной и пепельно-серой окраски (№№ 343-365), аналогичные тем, которые отобраны на 2-м Ашутском участке. Содержания скандия в пробах рядовые – на уровне 15-30 г/т.

В большом числе органогенные глины и смежные с ними образования опробованы на 7-м Ашутском участке (залежи 2 и 3) Верхне-Ашутского месторождения. С этого же участка на две площадки было отгружено около 15 тысяч тонн сырья (на июль 1989 года). На первой площадке пройдено 28 скважин шнекового бурения (до 6,5 м), на второй – 29 (до 4,5 м). С каждой скважины взято по одной пробе. Среднее содержание скандия по всем 57 пробам равно 80 г/т и иттрия – 105 г/т (на исходное сырьё). Интервал колебаний соответственно 50-200 г/т и 50-190 г/т. Анализы выполнены в ЦГХК (г.Степногорск), сотрудники которого и проводили опробование. В общей пробе, составленной нами по материалу первой площадки, скандия 100 г/т и иттрия 110 г/т; то же по второй площадке – 100 и 120 г/т. Эти результаты получены в лаборатории ВИМСа (г.Наро-Фоминск). Они достаточно хорошо совпадают с вышеприведёнными. Несмотря на значительное разубоживание, содержание скандия в общей массе каолинитовых глин с органикой оказалось достаточно высоким, по меньшей мере в два раза большим, чем в титановом сырье, из которого получают скандий.

По данным Б.А.Тюрина и М.А.Кальменева, для месторождения в целом характерно преобладание рыхлых, сухаристых и глиноподобных разностей. Маложелезистые бокситы вместе с огнеупорными глинами сосредоточены на северном фланге месторождения – 4-й и 7-й Ашутские участки. А в центральной части его – 8-й и 3-й Ашутские участки – больше железистых бокситов. В составе бокситоносной толщи преобладают железистые глины с бобовинами. Огнеупорные глины развиты слабо. Органогенные глины здесь, как и на других участках района, находятся в наиболее глубоких карстовых понижениях. Зона контакта карбонатных и сланцевых пород верхнего девона является определяющей в меридиональном размещении залежей. На 7-м участке содержание Fe_2O_3 в валовых запасах бокситов составляет 9%, а на 8-м – 15%.

Северное месторождение – последний объект нашего внимания. Оно граничит с Верхне-Ашутским и приурочено к депрессиям северо-западного простирания. В разрезе рыхлого мезокайнозойского комплекса, в отличие от других месторождений района,

Таблица 6.1.7

Скандий в пробах из 7-го участка Аркалыкского месторождения, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	К	Sc	
				на исх. сырьё	на прок. сырьё
1	2	3	4	5	6
Северный фланг 1-го рудного тела, восточный борт					
М-1	Глина каолинитовая с незначительной примесью гиббсита, беловато-жёлтая	15,94	1,190	0,0028	0,0033
М-2	Такая же глина розоватой окраски	17,60	1,214	0,0034	0,0041
М-3	Глина каолинит-гиббситовая, беловато-серая, непосредственно на контакте с глиной органогенной	21,19	1,269	0,0062	0,0079
М-4	Боксит гиббситовый с большим содержанием каолинита и органики. «Глина органогенная» – по нашей терминологии и «углисто-глинозёмистая порода» – по Ф.Г.Пасовой	32,51	1,482	0,089	0,132
М-5	То же, с включениями гиббситовых конкреций; окраска серая и чёрная	30,76	1,444	0,047	0,068
М-5-1	Боксит серый с гиббситовыми конкрециями	25,57	1,344	0,012	0,016
М-6	Гиббситовые конкреции	35,09	1,541	0,00195	0,0030
М-7	Глина органогенная чёрная	50,96	2,039	0,057	0,116
М-8	«	57,25	2,339	0,027	0,064
М-9	Глина каолинит-гиббситовая серая	25,70	1,346	0,017	0,023
М-10	Глина серая и чёрная	53,19	2,136	0,0205	0,044
М-11	Глина органогенная чёрная	64,05	2,782	0,037	0,104
М-12	Глина каолинит -гиббситовая серовато-чёрная	42,01	1,724	0,016	0,028
М-13	«	42,17	1,729	0,015	0,026
М-14	Глина чёрная с лигнитом	61,50	2,597	0,0135	0,035
М-15	Глина серая с лигнитом	46,57	1,872	0,012	0,022

Продолжение таблицы 6.1.7

1	2	3	4	5	6
М-16	Глина серая с лигнитом	44,21	1,792	0,010	0,018
М-17	Глина чёрная каолинит-гиббситовая	48,72	1,950	0,013	0,026
М-18	«	42,73	1,746	0,0092	0,016
М-19	«	42,84	1,749	0,013	0,023
М-20	«	44,97	1,811	0,010	0,018
М-21	Глина серая каолинит-гиббситовая	39,11	1,642	0,0135	0,022
М-22	Глина органогенная чёрная гиббсит-каолинитовая	59,52	2,470	0,050	0,124
М-23	Глина беловато-розовая с примесью органики	26,60	1,362	0,0062	0,0084
М-24-9	Глина каолинит–гиббситовая белая с бобовинами	24,01	1,316	0,0019	0,0025
М-30	Глина каолинитовая белая с редкими бобовинами	18,80	1,232	0,0019	0,0023
М-51	Глина органогенная чёрная с конкрециями гиббсита. Обнажение в 50 м к югу от предыдущего	50,90	2,037	0,041	0,084
М-52	Боксит глинистый серый в виде прослоев в чёрной органогенной глине	29,08	1,410	0,014	0,020
М-53	Глина чёрная и серая гиббсит-каолинитовая	40,52	1,681	0,055	0,092
М-54	Конкреции гиббсита	33,25	1,498	0,0029	0,0043
М-55	Железистая порода с примесью каолинита и гиббсита	9,47	1,105	0,0031	0,0034
М-56-7	Глина каолинитовая с небольшой примесью гиббсита сиренево-белая	14,40	1,168	0,0021	0,0025
М-58-0	Боксит глинистый обломочный	27,92	1,387	0,0019	0,0026
М-61	Боксит каменистый гематит-гиббситовый с примесью каолинита	20,09	1,251	0,0035	0,0044
М-62-4	Боксит глинистый от светлосерого до розовато-белого	27,55	1,380	0,0020	0,0028
М-65	Боксит от светло- до тёмносерого с органикой	29,39	1,416	0,0062	0,0088
М-66	Глина органогенная гиббсит-каолинитовая пепельно-серая	41,46	1,708	0,010	0,017
М-67	«	40,63	1,684	0,0083	0,014
М-68	Прослой гиббсита; сложение массивное, окраска светлосерая	32,72	1,486	0,0015	0,0023

Продолжение таблицы 6.1.7

1	2	3	4	5	6
М-69	Боксит глинистый серый с рассеянной и фрагментарной органикой	37,05	1,589	0,0059	0,0094
М-70	Боксит глинистый чёрный с рассеянной органикой	41,38	1,706	0,014	0,024
М-71	Боксит глинистый от серого до тёмносерого с примесью органики	28,79	1,404	0,0050	0,0070
М-72-3	Боксит глинистый беловато-серый	33,12	1,495	0,0024	0,0036
М-74	Боксит глинистый с органикой; окраска от серой до чёрной	30,10	1,431	0,015	0,022
М-75	«	31,32	1,456	0,015	0,022
М-76	Прослой плотного гиббсита	33,06	1,494	0,0025	0,0038
М-77	Боксит глинистый от тёмносерого до белого с гиббситовыми гальками и прослойками растительности	30,20	1,433	0,0047	0,0068
М-78	Гиббситовые гальки в виде прослоя (15 см) среди боксита (М-77)	31,58	1,462	0,0027	0,0040
М-79	Боксит глинистый тёмносерой окраски	33,67	1,508	0,0086	0,013
М-80	Глина органогенная гиббсит-каолинитовая чёрная	39,62	1,656	0,020	0,033
М-81	Боксит серый с органикой	32,31	1,477	0,0068	0,010
М-82-3	Боксит глинистый беловато-серый	30,73	1,444	0,0022	0,0032
М-84-5	Боксит глинистый от серого до чёрного с органикой	32,83	1,489	0,0091	0,0135
М-86	Глина органогенная гиббситовая	52,18	2,091	0,0115	0,024
М-87-8	Боксит глинистый гиббситовый беловато-серый	33,80	1,511	0,0025	0,0038
М-89	Боксит глинистый с органикой, окраска чёрная	33,71	1,509	0,0073	0,011
М-90	Прослой светлосерого глинистого боксита с мелкими гальками	30,17	1,432	0,0023	0,0033
М-91	Боксит глинистый от тёмносерого до чёрного с рассеянной и фрагментарной органикой	35,90	1,560	0,0087	0,0135
М-92	Глина органогенная с мелкими гальками, чёрная	40,92	1,693	0,033	0,056
М-92-1	«	36,66	1,579	0,013	0,021
М-93	Глина органогенная с лигнитом	61,80	2,618	0,017	0,044
М-94	Боксит конгломератовидный коричневато-серый	30,02	1,429	0,0018	0,0026

Продолжение таблицы 6.1.7

1	2	3	4	5	6
М-95	Глина органогенная чёрная, однородная по составу, гиббситовая	57,02	2,327	0,024	0,056
М-96	Боксит глинистый серый с растительными остатками	28,75	1,404	0,0043	0,0060
М-97	Глина органогенная чёрная с лигнитом	71,84	3,551	0,0090	0,032
М-98	«	65,12	2,867	0,011	0,032
М-99	Глина каолинит-гиббситовая серовато-коричневая на границе с обесцвеченными бокситами	23,39	1,305	0,0061	0,0080
М-100	Боксит глинистый желтовато-кремовый	28,26	1,394	0,0013	0,0018
Пробы, отобранные по различиям в литологии					
М-130-2	Боксит глинистый беловато-серый над органогенными глинами	31,39	1,458	0,0024	0,0035
М-133	Глина органогенная черная, легкая	56,24	2,285	0,109	0,248
М-134	Боксит глинистый от серого до чёрного, слоистый за счёт органики	31,84	1467	0,015	0,022
М-135	Боксит глинистый от серого до беловато-серого	28,30	1,395	0,017	0,024
М-137-8	Боксит глинистый беловато-сиреневый	26,40	1,359	0,0021	0,0029
М-139	Боксит глинистый тёмносерый с обрывками растительности	44,06	1,788	0,014	0,025
М-140	Глина чёрная гиббситовая с рассеянной органикой	52,33	2,098	0,014	0,029
М-141	Глина каолинит-гиббситовая пепельно-серая с редкой органикой	30,23	1,433	0,0073	0,0105
Южный фланг 1-го рудного тела, западный борт. Глины пестроцветные и бокситы, залегающие выше органогенных глин					
М-43	Глина беловато-сиреневая с примесью кварца	11,32	1,128	0,0016	0,0018
М-44	Глина тёмносерая до чёрной	16,28	1,194	0,0023	0,0029
М-45	Глина пепельно-серая	17,29	1,209	0,0048	0,0058
М-46-7	Глина серая с обрывками растительности, кварц-каолинитовая	15,28	1,180	0,0043	0,0051
М-48	Глина серая без органики, с примесью гиббсита	13,80	1,160	0,0016	0,0019
М-49-1	Глина коричневато-серая с примесью гиббсита	15,14	1,178	0,0042	0,0050
М-49-6	Глина желтовато-бурая с примесью гиббсита, гематита и кальцита	14,53	1,170	0,0022	0,0026
М-104	Глина тёмносерая с редкой органикой, в примеси гиббсит	15,76	1,179	0,0039	0,0046

Продолжение таблицы 6.1.7

1	2	3	4	5	6
М-105	Глина чёрная с тонкой и фрагментарной органикой, каолинитовая, с примесью гиббсита и доломита	19,15	1,237	0,0093	0,0115
М-106-9	«	18,38	1,225	0,0051	0,0063
М-110	Прослой глины с кварцем и кальцитом	14,80	1,174	0,0020	0,0023
М-111-4	Глина тёмносерая с обрывками растительности, кварц-каолинитовая; в примеси – гиббсит и магнезит	13,34	1,154	0,0025	0,0029
М-115-8	Глина тёмносерая песчанистая кварц-каолинитовая	11,76	1,133	0,0029	0,0033
М-119-1	«	13,08	1,150	0,0030	0,0035
М-122-7	Глина каолинитовая сиреневая, местами беловато-серая, с примесью кварца и кальцита	13,76	1,160	0,0019	0,0022
М-291	Боксит белый	32,32	1,478	0,0019	0,0028
М-292	Боксит мелкобобовый, серый, с рыхлыми бобовинами	30,90	1,447	0,0021	0,0030
М-293	Глина пепельно-серая, обломочная, кварц-каолинитовая, с редкой мелкой органикой	15,38	1,182	0,0055	0,0065
М-294	Глина каолинитовая пепельно-серая до чёрной, с растительным детритом	29,86	1,426	0,0105	0,0150
М-295-6	Глина белая обломочная иллит-каолинитовая	12,64	1,145	0,0015	0,0017
	Южный фланг 1-го рудного тела, восточный борт				
М-142	Глина каолинитовая, обломочная, желтовато-белая, залегает выше глин с органикой	13,34	1,154	0,0017	0,0020
М-143	Глина тёмносерая до чёрной с растительными обломками (лигнитизированные стебли)	36,08	1,564	0,0070	0,0110
М-144	Древесина в виде обломков расслаивающихся стволов бурой окраски	93,22	14,749	0,0021	0,0315
М-145	Мягкая древесина шоколадного цвета с каолинитом и рассеянной вкрапленностью марказита	70,42	3,381	0,0071	0,0240
М-159	Глина каолинитовая от серой до чёрной с растительными остатками	19,84	1,247	0,0092	0,0115

Таблица 6.1.8

Скандий в пробах из 2-го Ашутского участка Аркалыкского месторождения, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	К	Sc	
				на исх. сырьё	на прок. сырьё
М-148-0	Аргиллит брекчиевидный; окраска чёрная, коричневая, сиреневая и др. (кварц, каолинит, иллит)	10,43	1,116	0,0023	0,0026
М-151	Аргиллит желтовато-бурой и чёрной окраски	8,64	1,095	0,0058	0,0064
М-152	Аргиллит бурой окраски	10,04	1,112	0,0021	0,0023
М-153	Аргиллит желтовато-зелёный, слоистый	12,42	1,142	0,0072	0,0082
М-154-5	Аргиллит беловато-серый, слоистый	8,10	1,088	0,0016	0,0017
М-156	Аргиллит брекчиевидный кирпично-красный с белым (каолинит, гематит, иллит)	12,68	1,145	0,0015	0,0017
М-157	Боксит бобовый кирпично-красный, выветрелый; состав: гиббсит, гематит, кальцит	27,58	1,381	0,0013	0,0018
М-229	Боксит каменистый бобовый, светлобурый в цементе и тёмно-бурый до чёрного в бобовинах (гальках); состав: гиббсит, корунд, кварц	14,17	1,165	0,0015	0,0017
М-229-1	Бобовины и гальки из пробы М-229	12,49	1,143	0,0019	0,0022
М-230	Боксит каменистый бобовый тёмнокоричневый, корунд-гиббситовый	17,40	1,211	0,0018	0,0022

Таблица 6.1.9

Скандий в пробах из Нижне-Ашутского месторождения, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	K	Sc	
				на исх. сырьё	на прок. сырьё
1	2	3	4	5	6
Западно-Аркалыкский участок, северо-восточный борт карьера. Бокситы от каменистых до глинистых перекрыты здесь желтовато-розовыми глинами, очень похожими на выветрелые бокситы.					
М-31	Глина (аллит) розовато-бурая с рыхлыми железистыми бобовинами (гиббсит, каолинит, гётит)	22,68	1,292	0,0022	0,0028
М-32	Глина от желтовато-розовой до бурой с табачно-зелёными включениями (каолинит, гиббсит, гётит)	17,25	1,208	0,0053	0,0064
М-33	Гётитовый желвак шлаковидного облика с примесью гиббсита и гематита (все три пробы М-31 – М-33 из одной глыбы)	13,90	1,161	0,0024	0,0028
М-34	Боксит каменистый тёмнобурый гиббсит-гематитовый с примесью кварца	20,34	1,255	0,0022	0,0028
М-35	Боксит каменистый белый в цементе и бурый в бобовинах (гальках); состав: гиббсит, кварц, гематит	25,92	1,350	0,0012	0,0016
М-36	Боксит гиббситовый, выветрелый – белый восковидный в цементе и бурый в рыхлых бобовинах (присутствуют также каолинит, гематит, кварц)	29,92	1,427	0,0013	0,0019
М-37	Бокситовый конгломерат – светлосерый в цементе и бурый в гальках; многие из них не отличаются от цемента (гиббсит, примесь кварца)	28,84	1,405	0,0012	0,0017
М-38	То же	26,96	1,369	0,0012	0,0016
М-38-1	Гиббситовые гальки из пробы М-38	31,76	1,465	0,0007	0,0010
М-39	Боксит бурый с рыхлыми железистыми бобовинами (гиббсит, каолинит, гематит, гётит)	22,10	1,284	0,0019	0,0024

Продолжение таблицы 6.1.9

1	2	3	4	5	6
М-40	Глина (аллит) каолинит-гиббситовая тёмнобурая с рыхлыми железистыми бобовинами	19,46	1,242	0,0016	0,0020
М-41	Глина каолинитовая беловато-розовая	13,86	1,161	0,0011	0,0013
М-42	Боксит каменистый, светлый в цементе и бурый в бобовинах (гиббсит, кварц, гематит)	23,28	1,303	0,0014	0,0018
5-й Ашутский участок, 2-я рудная залежь					
М-274	Глина белая кварц-каолинитовая	7,54	1,082	0,0009	0,0010
М-275	Боксит белый с кремовым оттенком (каолинита мало)	27,82	1,385	0,0019	0,0026
М-276	Глина беловато-розовая, тонкослоистая, гиббсит-каолинитовая	20,36	1,256	0,00215	0,0027
М-277-8	Глина белая	22,09	1,284	0,0021	0,0027
М-279-0	Боксит белый с бурыми бобовинами; содержит много каолинита	26,01	1,353	0,0053	0,0072
М-281	Боксит (аллит) белый разнобобовый	22,46	1,290	0,0043	0,0056
М-282	Глина белая каолинитовая с кварцем	11,42	1,129	0,0013	0,0015
М-283-4	Боксит каменистый бурой окраски	24,90	1,332	0,0019	0,0025
М-286	Глина каолинит-гиббситовая, розовая, однородная	21,62	1,276	0,0021	0,0026
М-287	Глина белая каолинитовая	14,16	1,165	0,0018	0,0021
М-288	Глина белая каолинитовая с гематитом (в примеси гиббсит)	11,12	1,125	0,0040	0,0045
М-288а	Глина белая каолинитовая	13,88	1,161	0,00145	0,0017
М-289	Глина каолинит-гиббситовая белая с сиреневой	22,92	1,297	0,0023	0,0030
М-290	Боксит белый каменистый с редкими мелкими бобовинами	27,84	1,386	0,0021	0,0029
М-297	Боксит глинистый светлорозовый	24,30	1,321	0,0016	0,0021
М-298-2	Глина каолинитовая белая, кремовая, розовато-бурая	13,82	1,160	0,0017	0,0020
М-303	Глина розовато-бурая с белой и желтовато-зелёной, обломочная (каолинит, иллит, кварц, гематит)	15,52	1,184	0,0021	0,0025
М-304	Боксит мелкобобовый желтовато-бурый в виде валунов в горизонте огнеупорных глин	30,44	1,438	0,0020	0,0029

Продолжение таблицы 6.1.9

1	2	3	4	5	6
М-305	Глина обломочная от пепельно-серой до чёрной (кварц, каолинит, иллит, пирит)	13,90	1,161	0,0025	0,0029
М-306	То же	11,78	1,134	0,0025	0,0028
М-308	Боксит белый обломочно-бобовый	28,82	1,405	0,0026	0,0037
М-310	Глина белая со следами бобовин (гиббсит, каолинит)	17,68	1,215	0,00165	0,0020
М-311-2	Глина белая с сиреневой	13,93	1,162	0,0016	0,0019
5-й Ашутский участок, 1-я рудная залежь					
М-343-4	Аргиллит чёрный с пепельно-серым, слоистый (кварц, каолинит, иллит,пирит)	16,77	1,201	0,0029	0,0035
М-345-6	То же, с большим содержанием кварца	9,12	1,100	0,0027	0,0030
М-347	Аргиллит, близкий к М-343-4	19,10	1,236	0,0033	0,0040
М-348	То же	22,82	1,296	0,0025	0,0032
М-349	Аргиллит светлосерой окраски	15,14	1,178	0,0017	0,0020
М-350	Аргиллит с большим содержанием пирита	26,76	1,365	0,0021	0,0028
М-351	Аргиллит пепельно-серый	10,16	1,113	0,0018	0,0020
М-352-3	Аргиллит чёрный; в составе много каолинита и кварца	16,46	1,197	0,0016	0,0019
М-354-8	Аргиллит чёрный; в меньшей мере пепльно-серый, с табачно-зелёными пятнами	12,92	1,148	0,0019	0,0022
М-359-0	Аргиллит пепельно-серый песчанистый (кварц, гематит, каолинита и иллита мало)	7,82	1,085	0,0023	0,0025
М-362	Кварцевый песок с примесью глинистых минералов (каолинит, иллит)	6,26	1,067	0,0013	0,0014
М-363	Аргиллит чёрный с пятнами и прослойками серого	10,68	1,120	0,0014	0,0016
М-364	Аргиллит чёрный с рассеянным и прожилковым пиритом	21,54	1,275	0,0023	0,0025
М-365	Аргиллит тонкополосчатый; окраска белая с сиреневой	8,56	1,094	0,0023	0,0025
М-372-6	Глина каолинитовая белая с сиреневой и светлобурой	13,68	1,158	0,0017	0,0020

Продолжение таблицы 6.1.9

1	2	3	4	5	6
6-й Ашутский участок					
М-231	Боксит беловато-сиреневый, похожий на сифферит; каолинита мало	29,38	1,416	0,0017	0,0024
М-232	Глина бобовая, желтовато-коричневая, каолинит-гиббситовая	23,44	1,306	0,0021	0,0027
М-233	Глина желтовато-зелёная брекчиевидная, каолинит-гиббситовая	24,83	1,330	0,0028	0,0037
М-234-6	Глина кирпично-красная, тонкообломочная	12,65	1,145	0,0026	0,0030
М-237	Глина белая однородная	23,05	1,300	0,0022	0,0028
М-238	Боксит белый конгломератовидный	25,95	1,350	0,0030	0,0040
М-239	Боксит беловато-серый со следами выветрелых бобовин	29,36	1,416	0,0016	0,0023
М-240	Боксит белый плотный с остатками железистых бобовин	30,84	1,446	0,0019	0,0027
М-241	Боксит светложёлтый, близкий к М-240	27.64	1.382	0.0020	0.0028
М-242	Глина – бурая в бобовинах и светлорозовая в цементе	12,22	1,139	0,0033	0,0037
М-243-5	Боксит белый однородный	29,72	1,423	0,0021	0,0030
М-246	Глина каолинит –гиббситовая с мелкими бурыми бобовинами в светлом цементе	26,75	1,365	0,0048	0,0066
М-247	Боксит рыхлый кирпично-красный обломочно-бобовый (гиббсит, каолинит, гематит, кварц)	17,88	1,218	0,0033	0,0040
М-248-0	Боксит белый гиббситовый с небольшой примесью каолинита	28,90	1,406	0,0015	0,0021
М-251	Боксит рыхлый кирпично-красный обломочно-бобовый (гиббсит, каолинит, гематит)	18,26	1,223	0,0024	0,0029
М-252	Боксит белый	28,90	1,406	0,0025	0,0035
М-253	Глина каолинитовая пёстрой окраски (белая, розовая, сиреневая, бурая)	13,94	1,162	0,0014	0,0016
М-254	Глина сиреневая с белой (каолинит, кварц, иллит, гематит)	12,52	1,143	0,0015	0,0017

Продолжение таблицы 6.1.9

1	2	3	4	5	6
М-255	Глина сиреневая полосчатая	10,50	1,117	0,0015	0,0017
М-258	Боксит бобовый светлорозовый	27,94	1,388	0,0015	0,0020
М-259	Боксит желтовато-розовый	28,34	1,395	0,0020	0,0028
М-260	Глина каолинитовая тонкополосчатая розовато-бурая	13,66	1,158	0,0018	0,0021
М-261	Боксит белый однородный	25,37	1,340	0,0016	0,0022
М-262	То же	20,92	1,265	0,0017	0,0021
М-263	Боксит белый с рыхлыми бобовинами	21,50	1,274	0,0022	0,0028
М-264	Глина белая с кремовым оттенком каолинит-гиббситовая	24,20	1,319	0,0020	0,0026
М-265	Глина светлорозовая с рыхлыми бобовинами	10,46	1,117	0,0049	0,0054
М-266	Глина сиреневая каолинитовая с иллитом и кварцем	10,78	1,121	0,0020	0,0022
М-267	Глина белая однородная каолинит-гиббситовая	22,76	1,295	0,0019	0,0025
М-268	Глина белая с рыхлыми кремовыми бобовинами	26,42	1,359	0,0022	0,0030
М-269	То же	24,32	1,321	0,0021	0,0028
М-270	То же	20,36	1,256	0,0021	0,0026
М-271	Глина кирпично-красная с рыхлыми бобовинами	10,46	1,117	0,0020	0,0022
М-272	Боксит кремовой окраски с рыхлыми бурыми бобовинами	26,48	1,360	0,0015	0,0020
М-273	Глина белая каолинитовая	13,80	1,160	0,0013	0,0015

Таблица 6.1.10

Скандий в пробах из Верхне-Ашутского месторождения, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	K	Sc	
				на исх. сырьё	на прок. сырьё
1	2	3	4	5	6
7-й Ашутский участок, залежь 3-я, восточная стенка карьера, сверху вниз					
М-162	Боксит каменистый кирпично-красный	23,80	1,312	0,0029	0,0038
М-163-4	Глина беловато-серая с сиреневой	12,82	1,147	0,0017	0,0019
М-165-7	Глина белая, розовато-сиреневая, серая	14,29	1,167	0,0034	0,0040
М-168	Глина гиббсит-каолинитовая серовато-чёрная на контакте с глиной органогенной	20,81	1,263	0,0123	0,0155
М-169	Глина чёрная слоистая с рассеянной органикой и в виде обломков лигнитизированной древесины	60,62	2,539	0,043	0,110
М-170	То же	71,28	3,482	0,053	0,184
М-171-3	То же, с большим содержанием древесины	73,05	3,711	0,0048	0,018
М-173а	Древесина серовато-коричневой окраски	>95,0	>20	<0,0002	~0,0030
М-174-6	Глина органогенная с обломками древесины	83,45	6,042	0,0039	0,0236
М-177	Глина розовато-серая среди органогенных глин	19,90	1,248	0,0026	0,0033
М-178-1	Глина органогенная с древесными остатками	73,63	3,792	0,0063	0,024
М-182	То же	67,97	3,122	0,0086	0,027
М-183-4	Глина серовато-чёрная тонкослоистая гиббсит-каолинитовая	39,41	1,650	0,0046	0,0076
М-185-6	Глина органогенная чёрная гиббсит-каолинитовая	55,74	2,259	0,0084	0,019
М-187-9	То же	46,81	1,880	0,0045	0,0085
М-190-2	Глина обломочная среди органогенной с конкрециями марказита	31,87	1,468	0,0020	0,0029
М-193-6	Глина органогенная от тёмносерой до чёрной, слоистая, каолинит-гиббситовая	64,02	2,779	0,0112	0,031
М-197-9	Глина чёрная на границе с розовой	26,04	1,352	0,0062	0,0084

Продолжение таблицы 6.1.10

1	2	3	4	5	6
М-200	Глина белая с пятнами серой каолинитовая с примесью гиббсита	15,82	1,188	0,0017	0,0020
М-201	Глина серая гиббсит–каолинитовая на границе с органогенной	22,95	1,298	0,0034	0,0044
М-201а	Глина органогенная каолинит-гиббситовая	37,65	1,604	0,0105	0,017
М-202	Глина иллит-каолинитовая беловато-серая, вязкая	11,42	1,129	0,0016	0,0018
Северная стенка карьера. Здесь органогенные глины не были вскрыты. Белые глины – в кровле. Снизу вверх.					
М-203	Глина белая гиббсит-каолинитовая	21,68	1,277	0,0018	0,0023
М-204	Глина белая с розовой	25,64	1,345	0,0019	0,0026
М-205-6	Глина белая каолинитовая	13,55	1,157	0,0013	0,0015
М-206а	Глина кирпично-красная с гематитом	12,21	1,139	0,0039	0,0044
М-206б-7	Глина белая с розовато-коричневой	13,69	1,159	0,0010	0,0012
М-208	Глина беловато-серая каолинит-гиббситовая	17,46	1,212	0,0017	0,0021
М-209-0	Боксит рыхлый мелкобобовый железистый	23,10	1,300	0,0039	0,0051
М-211	Боксит мелкобобовый осветлённый	26,22	1,355	0,0025	0,0034
М-212-3	Боксит каменистый железистый от мелко- до крупнобобового	24,73	1,329	0,0040	0,0053
М-214-5	Глина светлокоричневая кварц-каолинитовая; в примеси иллит и гематит	12,19	1,139	0,0025	0,0028
М-216-7	Глина пестроцветная; белая, серая, красная	8,43	1,092	0,0018	0,0020
Отдельные образцы, взятые в карьере					
М-218	Боксит бобовый белый каменистый (в примеси карбонаты)	25,38	1,340	0,0019	0,0025
М-218а	Глина белая с пятнами сиреневой и зелено-рыжими бобовинами	18,02	1,220	0,0020	0,0024
М-219	Глина белая каолинитовая; в примеси иллит и карбонаты	13,44	1,155	0,0025	0,0029
М-227	Глина сиреневая обломочная кварц-каолинитовая	12,26	1,140	0,0013	0,0015
М-228	Глина бобовая кремовой окраски (залегает ниже сиреневой)	20,90	1,264	0,0014	0,0018
Пробы, отобранные из конуса органогенных глин, подготовленных к отгрузке на открытый склад (залежи 2 и 3)					
М-313	*Ствол дерева с сучками, серовато-коричневый; видна пиритизация*	87,05	7,722	0,0005	0,0039

Продолжение таблицы 6.1.10

1	2	3	4	5	6
М-314	Глина тёмносерая гиббсит-каолинитовая с чёрной фрагментарной органикой	29,38	1,416	0,010	0,014
М-315	Глина органогенная серовато-чёрная, слоистая, каолинит-гиббситовая	46,65	1,874	0,0075	0,014
М-316	Контакт пепельно-серой глины и чёрной органогенной	31,80	1,466	0,0075	0,011
М-317	Чёрная и тёмнобурая масса лигнита с прослойками беловато-жёлтой глинистой массы	85,10	6,711	0,0019	0,013
М-318	То же, с большим содержанием глинистой массы	77,06	4,359	0,0051	0,022
М-319	То же, с преобладанием лигнита	84,67	6,523	0.0023	0,015
М-320	Глина каолинит-гиббситовая пепельно-серая с прослойками чёрной органогенной (есть пирит)	36,76	1,581	0,0115	0,018
М-321	Боксит серый бобовый с примесью органики (рассеянной и в виде тонких прослоев)	28,15	1,392	0,0035	0,0049
М-322	Боксит серый разнобобовый (от 5 до 15мм); отличается от М-321 сильной пиритизацией	30,38	1,436	0,0022	0,0032
М-333	Боксит рыхлый кирпично-красный мелкобобовый; преобладает цемент	21,02	1,266	0,0041	0,0052
М-334	Боксит желтовато-белый с рыхлыми светлобурыми бобовинами	25,24	1,338	0,0018	0,0024
М-335	Глина каолинит-гиббситовая кремово-белая с бурыми и сиреневыми пятнами	26,38	1,358	0,0033	0,0045
М-336	Глина каолинитовая белая с прослойками кофейной окраски	13,78	1,160	0,0014	0,0016
М-337	Глина каолинит-гиббситовая белая с кремовым оттенком, с прослойками сиреневой и редкими бобовинами	25,98	1,351	0,0020	0,0027
М-339-1	Глина беловато-сиреневая каолинитовая	13,12	1,151	0,0018	0,0021
М-342	Конкреции пирита (до 3 см) зеленовато-серой окраски из органогенных глин	37,96	1,612	0,0006	0,0010

Продолжение таблицы 6.1.10

1	2	3	4	5	6
Воронка на 12-ой залежи, выполненная органогенными глинами, «зажатыми» между светлосерыми					
М-377	Глина светлосерая	12,87	1,148	0,0011	0,0013
М-378	Боксит серый бобовый	26,74	1,365	0,0010	0,0014
М-378-1	Бобовины	29,80	1,425	0,0015	0,0021
М-379-1	Афанитовая каолинит-гиббситовая масса беловато-серая	19,82	1,247	<0,0004	<0,0005
М-379-2	То же, с редкими бобовинами	21,13	1,268	0,0006	0,0008
М-380-1	Глина органогенная	54,58	2,202	0,0071	0,016
М-382	То же, с большим содержанием лигнита	76,05	4,175	0,0056	0,023
М-383	Прослой (около 1 м) боксита мусорной структуры с органикой	35,67	1,554	0,0044	0,0068
М-384	Лигнит с примесью глины	74,50	3,922	0,0060	0,024
М-384-1	Глина пепельно-серая с прослойками органики	51,62	2,067	0,0078	0,016
М-385-2	Глина каолинитовая беловато-серая, близкая к однородной, с отпечатками мелких ланцетовидных листьев	18,15	1,222	0,0008	0,0010
М-386-9	Лигнит с примесью глины	84,30	6,369	0,0044	0,028
М-390-1	То же, с большим содержанием глины	76,85	4,320	0,0079	0,034
М-390-2	Глина серая, близкая к однородной	26,68	1,364	0,0128	0,0175
М-391	Глина серая каолинит-гиббситовая	22,52	1,291	0,0013	0,0017
М-392	Глина белая однородная	14,64	1,172	0,0007	0,0008
М-392а	Глина беловато-кремовая (взята с отвалов)	13,45	1,155	0,0011	0,0013
8-й Ашутский участок, 1-я залежь					
М-220-1	Железисто-марганцовистая порода чёрного цвета среди подрудных желтовато-бурых глин	6,87	1,074	0,0022	0,0024
М-222-4	Глина кирпично-красная с гиббситом и гематитом	16,03	1,191	0,0030	0,0036
М-225	Глина сиреневая (каолинит, иллит, кварц)	11,70	1,133	0,0020	0,0023
М-226	Глина молочно-белая каолинитовая в виде пятен среди подрудных глин пёстрой окраски	13,64	1,158	0,0012	0,0014

Таблица 6.1.11

Скандий в пробах из Северного месторождения, вес. % (отвалы Северо-западной залежи)

№№ проб	Материал	П.п.п.	К	Sc	
				на исх. сырьё	на прок. сырьё
1	2	3	4	5	6
М-397	Боксит глинистый белый однородный	24,31	1,321	0,0037	0,0049
М-398	Боксит каменистый разнобобовый (до 40 мм); в бобовинах (гальках) бурый, в цементе беловато-кремовый	28,05	1,390	0,0010	0,0014
М-398-Г	Гальки корунд-гиббситовые	20,90	1,264	0,0008	0,0010
М-399	Боксит каменистый бобовый тёмнобурый, сильно железистый	16,53	1,198	0,0050	0,0060
М-400	Боксит каменистый бобовый, окраска от бурой до розоватой	26,18	1,355	0,0020	0,0027
М-400-Б	Бобовины (5-10 мм) из М-400	22,86	1,296	0,0027	0,0035
М-401-3	Боксит каменистый обломочно-бобовый бурой окраски	22,03	1,283	0,0040	0,0051
М-404	Ьоксит рыхлый; окраска от бурой до жёлто-бурой	20,38	1,256	0,0030	0,0038
М-405	Боксит каменистый бурый; бобовины (обломки) до 30 мм, в разной степени окатаны	18,44	1,220	0,0050	0,0061
М-405-Б	Бобовины из М-405	21,09	1,267	0,0035	0,0044
М-406	Боксит каменистый от бурой до светлорозовой окраски	25,82	1,348	0,0024	0,0032
М-407	Контакт белой и чёрной глины				
М-407-1	Глина смешанная	25,98	1,351	0,017	0,023
М-407-2	Глина белая	22,87	1,297	0,0036	0,0047
М-407-3	Глина чёрная	45,84	1,846	0,110	0,2030
М-408	Глина беловато-серая слоистая за счёт тонкой органики	25,78	1,347	0,055	0,074
М-409-1	Глина тёмносерая с рассеянной органикой	33,44	1,502	0,024	0,036
М-412	Глина пепельно-серая с остатками лигнитизированных стебельков в виде полосок чёрного цвета	19,65	1,245	0,0057	0,0071

Продолжение таблицы 6.1.11

1	2	3	4	5	6
М-413	Глина чёрная слоистая с большим количеством обрывков растительности	35,85	1,559	0,0044	0,0068
М-414	Лигнитизированная древесина с примесью глинистого материала	69,55	3,284	0,0050	0,0165
М-415	Глина пепельно-серая с включениями лигнита	23,92	1,314	0,0033	0,0043
М-416-8	Лигнитизированная древесина с примесью глинисто-карбонатного материала	74,34	3,765	0,0047	0,018
М-419-0	То же	79,57	4,895	0,0040	0,020
М-421-2	Лигнит (ствол дерева)	93,63	15,700	0,0021	0,033
М_423	Сульфиды железа из лигнита	40,63	1,684	0,0023	0,0039

Таблица 6.1.12

Содержание основных компонентов в пробах из Нижне-Ашутского месторождения, вес. %

№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO	MgO	Минералы, вес. %		
							Каолинит	гиббсит	Прочие (до 100%)
М-237	22,08	3,56	49,84	0,52	0,13	<0,10	47,5	47,5	5
М-238	15,12	4,16	52,68	0,56	0,15	0,10	13 +9кв.	72,5	5,5
М-240	2,07	6,79	58,42	0,80	0,18	0,10	4,5	86,5	9
М-243	3,29	3,58	60,67	0,24	0,16	0,10	7	88,5	4,5
М-247	12,67	2,14	35,59	31,07	0,16	0,10	16,5+5кв.	44,5	34
М-251	8,61	2,42	36,43	32,85	0,18	0,10	18,5	44,5	37
М-261	17,53	2,25	53,28	0,36	0,13	0,11	37,5	58,5	4
М-283	3,52	2,05	50,65	16,70	0,10	<0,10	7,5	73	19,5

Таблица 6.1.13

Содержание основных компонентов в пробах из 7-го участка Аркалыкского месторождения, вес. %

№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO	MgO	Минералы, вес. %		
							каолинит	гиббсит	прочие (до 100%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-1	37,69	4,89	39,85	0,67	0,11	<0,10	81	12	7
М-3	28,12	3,45	45,72	0,68	0,20	0,17	60,5	33,5	6
М-4	16,49	3,18	43,31	1,13	1,48	0,36	35,5	45	19,5
М-5	17,44	1,73	47,62	0,58	0,84	0,19	37,5	50	12,5
М-6	2,32	0,21	61,54	0,30	0,14	<0,10	5	91	4
М-7	8,75	2,33	33,53	0,51	2,79	0,65	19	40	41
М-8	7,79	2,15	27,43	0,64	3,16	0,75	17	32	51
М-9	28,64	2,48	41,34	0,50	0,60	0,28	61,5	26	12,5
М-10	11,60	2,36	27,59	0,63	3,21	0,74	25	27	48
М-11	7,46	1,60	20,75	0,44	3,97	0,98	16	22	62
М-12	19,32	1,92	33,02	0,75	1,67	0,50	41,5	25,5	33
М-13	17,10	1,66	35,57	0,40	1,43	0,55	37	32	31
М-14	9,33	0,94	22,80	0,34	3,68	0,87	20	23	57
М-15	16,49	1,46	31,94	0,48	1,51	0,50	35,5	27,5	37
М-16	18,06	1,45	33,11	0,50	1,52	0,53	39	27	34
М-17	15,87	1,49	30,15	0,45	2,02	0,59	34	25,5	40,5
М-18	22,06	1,36	30,85	0,42	1,40	0,45	47,5	18,5	34

Продолжение таблицы 6.1.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-19	18,26	1,67	33,41	0,57	1,67	0,52	39,5	27,5	33
М-20	17,91	1,50	32,16	0,54	1,51	0,53	38,5	26	35,5
М-21	18,17	1,94	37,32	0,78	1,32	0,41	39	33,5	27,5
М-22	5,97	2,37	26,06	0,48	3,88	0,82	13	32	55
М-23	16,60	2,09	53,51	0,32	0,13	<0,10	35,5	60,5	4
М-24	18,31	4,28	51,06	0,67	<0,10	<0,10	39,5	54,5	6
М-28	21,43	3,19	50,64	0,43	<0,10	<0,10	46	49,5	4,5
М-30	32,21	3,87	44,02	0,43	<0,10	<0,10	69	25,5	5,5
М-51	7,44	1,42	33,90	0,55	4,11	0,63	16	42	42
М-52	15,77	0,94	52,42	0,35	0,58	0,18	34	59,5	6,5
М-53	11,37	1,46	42,58	0,48	2,55	0,43	24,5	50,5	25
М-54	4,38	0,36	60,89	0,38	0,23	<0,10	9,5	87,5	3
М-65	14,70	1,97	50,10	2,44	0,54	0,19	31,5	57,5	11
М-66	5,37	2,81	45,80	1,92	1,60	0,45	11,5	63	25,5
М-68	3,60	0,68	62,18	0,51	0,11	<0,10	7,5	90,5	2
М-69	7,50	2,61	49,11	1,56	1,07	0,31	16	65,5	18,5
М-70	6,00	1,31	47,69	1,22	1,49	0,44	13	65	22
М-71	11,26	2,30	54,42	1,21	0,16	1,04	24	68,5	7,5
М-72	4,89	1,83	59,84	0,77	0,10	<0,10	9,5	85	4,5
М-73	1,23	1,41	62,62	0,60	<0,10	<0,10	2,5	94,5	3
М-74	8,84	2,35	51,56	5,53	0,44	0,13	19	67,5	13,5

Продолжение таблицы 6.1.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-75	6,65	0,59	42,23	17,12	0,77	0,26	14,5	56	29,5
М-76	3,37	1,41	60,86	0,66	0,12	<0,10	7	89	4
М-77	7,68	2,56	57,39	1,83	0,14	<0,10	16,5	78	5,5
М-78	3,12	2,46	60,17	1,79	0,10	<0,10	6,5	88	5,5
М-79	3,54	2,20	59,44	0,60	0,16	<0,10	7,5	86,5	6
М-80	9,41	1,19	38,76	8,84	1,14	0,38	20	47	33
М-81	5,83	1,64	58,77	0,49	0,12	<0,10	12,5	82,5	5
М-84	3,56	2,75	58,81	1,26	0,27	<0,10	7,5	85,5	7
М-85	4,25	2,52	53,25	4,98	0,54	0,21	9	76	15
М-86	1,67	0,64	31,58	12,24	0,38	0,47	3,5	46	50,5
М-90	6,44	2,20	59,02	1,55	0,11	<0,10	14	82	4
М-91	11,47	2,24	45/38	2,73	0,93	0,25	24,5	54,5	21
М-92	8,26	1,80	44,39	1,78	1,50	0,37	18	57	25
М-92-1	9,25	2,08	48,09	1,48	1,05	0,34	20	61,5	18,5
М-87	0,74	2,30	61,54	0,75	<0,10	<0,10	1,5	93	5,5
М-89	10,17	2,53	49,90	2,41	0,75	0,19	22	63	15
М-93	2,54	1,90	26,74	0,61	4,43	0,91	5,5	37,5	57
М-94	6,52	1,45	58,69	2,62	0,17	<0,10	14	81,5	4,5
М-95	2,53	1,19	31,57	1,84	3,68	0,77	5,5	45	49,5
М-96	14,52	2,34	52,56	0,83	0,37	0,10	31	61,5	7,5
М-97	2,77	0,40	18,56	0,56	3,91	0,97	6	25	69

Продолжение таблицы 6.1.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-98	2,05	0,57	26,08	0,10	4,48	0,93	4,5	37	58,5
М-99	22,48	3,36	49,06	0,45	0,29	<0,10	48,5	46	5,5
М-100	9,94	3,86	55,93	0,78	0,20	<0,10	21,5	72,5	6
М-130	4,16	2,48	60,52	0,59	<0,10	<0,10	9	87	4
М-132	13,37	1,76	52,37	0,56	0,35	0,16	28,5	63	8,5
М-133	5,96	0,83	28,60	0,74	4,65	0,88	13	36	51
М-134	12,55	0,94	52,19	0,15	0,60	0,15	27	63,5	9,5
М-139	8,76	1,16	41,62	0,71	1,63	0,54	19	52,5	28,5
М-140	4,48	1,03	36,98	0,85	1,94	0,58	9,5	65,5	25
М-141	19,41	1,74	44,92	1,62	0,56	0,33	41,5	43,5	15
М-229	16,07	2,20	44,36	22,24	0,14	<0,10	16кв.	41+ 17,5кор.	25,5
М-229а	10,73	1,72	49,04	25,75	0,14	<0,10	10,5кв.	36+ 25,5кор.	28
М-230	1,85	2,12	39,32	38,46	0,14	<0,10	2,0кв.	48+ 6,5кор.	41,5

Примечание: Пробы М-229, М-229а и М-230 из 2-го Ашутского участка Аркалыкского месторождения.
Кв. – кварц, кор. – корунд.

Таблица 6.1.14

Содержание основных компонентов в пробах из Верхне-Ашутского месторождения, все. %

№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO	MgO	Минералы, вес .%		
							каолинит	гиббсит	прочие (до 100%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-167	45,23	1,61	36,43	0,84	0,11	0,16	92+2,5кв.	нет	5,5
М-168	31,05	2,02	42,32	1,60	0,34	0,38	67	24,5	8,5
М-169	13,49	0,38	20,63	0,83	2,26	0,87	29	14	57
М-170	8,42	0,32	13,98	0,26	3,12	1,05	18	10,5	71,5
М-171	5,28	0,40	15,05	0,33	2,82	0,87	11,5	16	72,5
М-172	8,51	0,09	12,89	0,15	3,53	0,91	18,5	8,5	73
М-173	10,80	0,22	9,04	1,39	1,66	0,80	23	нет	77
М-174	4,29	0,12	7,27	0,28	2,25	0,97	9	5,5	85,5
М-178-1	7,48	0,32	13,06	0,57	2,53	0,65	16	10,5	73,5
М-182	6,40	0,87	15,58	3,38	3,29	0,78	14	15,5	70,5
М-183-4	23,64	0,21	33,47	0,32	0,70	0,32	51	20,5	28,5
М-185-6	12,85	0,87	26,94	0,95	1,07	0,56	27,5	24,5	48
М-187	14,45	0,92	30,14	0,27	1,23	0,54	31	27,5	41,5
М-189	21,24	0,31	31,55	0,66	1,98	0,70	45,5	20,5	34
М-190	19,31	1,04	44,36	0,54	0,78	0,29	41,5	43	15,5
М-193-6	10,49	0,67	20,29	0,75	1,24	0,67	22,5	17,5	60

Продолжение таблицы 6.1.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-197-9	28,32	2,53	39,50	1,37	0,24	0,30	61	23,5	15,5
М-200	39,44	2,20	39,21	0,56	0,67	0,45	85	8,5	6,5
М-201	24,78	2,55	47,98	0,83	0,16	0,12	53,5	41	5,5
М-201а	20,03	1,47	36,83	1,37	0,67	0,51	43	30,5	26,5
М-205	45,16	0,65	37,69	0,34	0,14	0,27	95,5 +1 кв.	нет	3,5
М-211	6,95	3,47	51,64	11,14	0,12	<0,10	15	70	15
М-212	3,04	3,15	49,41	18,16	0,18	<0,10	6,5	71,5	22
М-314	23,50	1,57	42,59	1,02	0,45	0,37	50,5	34,5	15
М-315	13,87	1,17	35,12	0,47	0,94	0,51	30	35,5	34,5
М-316	20,20	2,34	42,56	1,73	0,37	0,29	43,5	39	17,5
М-317	1,90	0,09	8,58	0,69	1,36	0,75	4	10,5	85,5
М-320	19,36	1,70	38,75	0,61	0,64	0,43	41,5	34	24,5
М-321	17,28	1,93	49,44	1,79	0,21	0,14	37	53	10
М-334	16,40	3,20	52,41	0,54	<0,10	<0,10	35,5	59	5,5
М-337	46,49	1,10	37,24	0,34	0,13	0,61	94 + 2,5кв.	нет	3,5
М-378	15,29	2,77	51,45	2,85	0,16	<0,10	33	59	8
М-378-1	5,73	3,26	56,23	3,54	0,31	0,15	12,5	78,5	9
М-379-1	33,46	0,01	45,69	0,67	0,10	<0,10	72	26,5	1,5
М-379-2	29,04	0,72	46,40	1,49	0,14	0,15	62,5	33	4,5
М-380	14,85	1,42	27,64	0,58	1,42	0,65	32	23	45

Продолжение таблицы 6.1.14

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-381	8,16	1,31	28,79	0,80	1,54	0,73	17,5	33,5	49
М-382	2,95	0,30	15,27	0,55	2,91	1,10	6,5	19,5	74
М-383	16,38	1,47	44,11	0,63	0,65	0,33	35	46	19
М-384	5,03	0,66	14,97	1,38	1,64	0,76	11	16,5	72,5
М-385-1	16,82	0,54	27,23	0,35	1,49	0,70	36	20	44
М-385-2	38,78	0,47	41,25	0,30	0,15	<0,10	83,5	12,5	4
М-386	1,34	0,13	6,67	1,12	1,94	0,92	3	8,5	88,5
М-387	1,41	0,05	8,02	0,49	3,14	1,17	3	10,5	86,5
М-388	1,40	0,18	10,03	0,52	3,70	1,28	3	13,5	83,5
М-389	1,46	0,32	5,38	0,50	2,51	1,03	3	6,5	90,5
М-390-1	7,17	0,37	8,86	0,62	2,94	1,14	15,5	4	80,5
М-390-2	24,60	1,06	44,38	0,67	1,20	0,55	53	36	11
М-391	27,93	0,89	47,38	0,59	0,18	<0,10	60	36	4
М-392	40,92	1,64	39,19	1,06	0,20	0,71	88	7	5
М-392а	44,57	2,95	38,18	0,23	<0,10	<0,10	96	нет	4

Таблица 6.1.15

Содержание основных компонентов в пробах из Северного месторождения, все .%

№№ проб	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	CaO	MgO	Минералы, вес. %		
							каолинит	гиббсит	прочие (до 100%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-397	20,62	2,34	51,83	0,42	0,13	0,10	44,5	52,5	3
М-398	3,97	2,93	57,45	4,65	0,14	0,13	8,5	77,5+5,5кор.	8,5
М398-Г	5,06	2,01	57,19	14,49	0,16	<0,10	11	56 +16,5кор.	16,5
М-399	4,56	1,57	30,47	46,37	0,17	0,10	10	40,5	49,5
М-400	5,92	2,08	50,10	15,14	0,13	0,14	12,5	69	18,5
М-400-Б	4,71	2,30	44,04	24,86	0,19	0,11	10	61,5	28,5
М-401	7,69	1,74	42,38	24,42	0,22	0,17	16,5	55	28,5
М-402	8,70	1,73	40,07	26,94	0,17	0,12	18,5	50	31,5
М-403	7,64	1,81	43,08	24,40	0,14	<0,10	16,5	56	27,5
М-404	12,18	1,46	39,85	25,27	0,25	0,16	26	45	29
М-405	7,84	1,53	35,51	35,68	0,18	0,10	17	44	39
М-405-Б	8,75	1,18	40,25	27,59	0,13	0,11	19	50	31
М-406	8,80	2,06	50,23	12,08	0,20	0,20	19	65,5	15,5
М-407-1	24,54	2,14	44,02	1,48	0,46	0,31	53	35,5	11,5
М-407-2	24,86	2,49	48,07	0,93	0,11	0,14	53,5	41	5,5
М-407-3	20,17	1,29	27,38	1,85	1,62	0,56	43,5	15,5	41

Продолжение таблицы 6.1.15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
М-408	30,61	2,35	36,07	1,95	1,56	0,59	66	15,5	18,5
М-409	25,94	1,92	34,34	2,60	2,23	0,67	56	19	25
М-410	26,16	1,81	34,07	1,41	2,30	0,79	56,5	18	25,5
М-411	21,92	1,53	32,96	1,78	2,54	0,83	47	22	31
М-412	41,84	0,67	35,92	0,55	0,26	0,31	90,5	нет	9,5
М-413	30,32	1,48	28,63	1,49	0,65	0,39	65	4,5	30,5
М-414	14,29	1,09	7,82	2,90	1,94	0,98	20 + 5кв.	нет	75
М-415	40,23	0,65	31,96	1,26	0,46	0,35	81 +2,5кв.	нет	16,5
М-416	1,46	0,41	14,73	1,67	5,64	1,33	3	20,5	76,5
М417	3,30	0,48	14,50	5,24	2,90	0,87	7	18	75
М-418	2,15	0,32	11,06	0,41	5,56	1,30	4,5	14	81,5
М-419	7,93	0,18	6,87	0,43	2,24	0,73	17	нет	83
М-420	8,87	0,24	7,67	0,40	2,21	0,76	19	нет	81
М-421	2,50	0,08	2,17	0,25	1,14	0,48	5,5	нет	94,5
М-422	1,32	0,04	1,09	0,29	0,87	0,32	3	нет	97

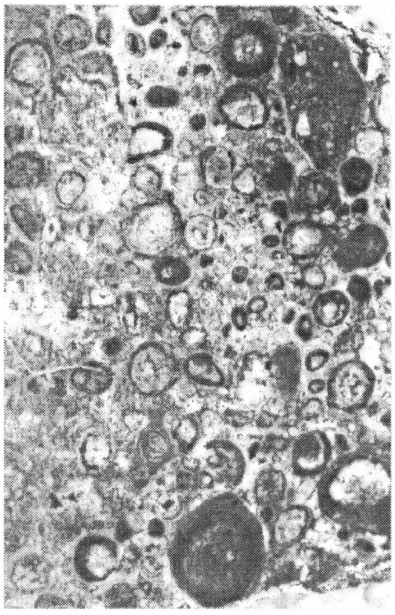
отсутствуют осадки надрудной толщи. Гипсоносные глины аральской свиты перекрывают здесь непосредственно бокситоносную толщу. Глубокий размыв в олигоцене уничтожил большую часть залежей. Сохранились лишь те из них, которые оказались в юго-западном борту депрессии. На момент опробования (лето 1989 года) работы велись на Северо-Западной залежи. Мощность бокситов, связанная с локальными углублениями фундамента, непостоянна. Сильно меняются литология и вещественный состав руд. Среднее содержание основных компонентов в Северо-Западной залежи следующее (в %): Al_2O_3 – 47,0; SiO_2 – 9,5; Fe_2O_3 – 13,8.

На приводимых фотографиях образцов, которые изучались нами на скандий, хорошо видны структурные особенности бокситов Казахстана (рис. 6.1.1-6.1.9). Если на Урале преобладают тонкообломочные бокситы, то в Казахстане – бобовые разности. Можно рассмотреть форму бобовин (обломков), их внутреннее строение, соотношение с цементом, определить характерные размеры. Из таких бокситов можно даже выделить целые бобовины. Светлая или тёмная окраска позволяет судить о степени железистости бокситов, вторичных изменениях, которые они претерпевают, нивелировке состава бобовин и цемента, превращении бокситов в однородную тонкодисперсную массу. Располагая большим количеством образцов, разных по литологии, минеральному составу, по соотношению бобовин (галек) и цемента, с учётом дальнейшего разделения их на составляющие, в том числе каолинит-гиббситовых глин, а также образцами, близкими к мономинеральным по составу, мы много внимания уделили качеству анализов. Считаем, что в нашей информации достаточно полно раскрывается поведение скандия в бокситах и глинах, этих типичных представителях гипергенных образований.

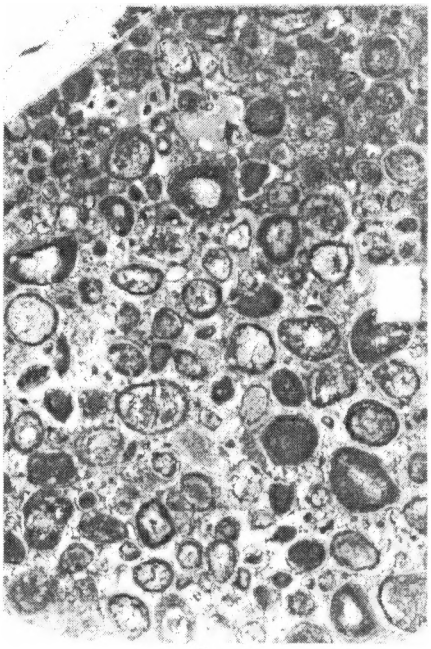
Местными геологами из ТБРУ (г.Аркалык) были опробованы скважины с органогенными глинами на 12-м Ашутском участке Верхне-Ашутского месторождения. В табл. 6.1.16 приводим результаты анализов на скандий и иттрий, выполненных В.М.Соповым в лаборатории ЦГХК. Как видно из этих данных и приведённых выше, чёрные органогенные глины с очень высокими содержаниями редких металлов залегают среди светлых безжелезистых бокситов и глин, имеют непостоянную мощность (от нескольких метров до 20 м) и разное количественное соотношение между каолинитом, гиббситом и органогенной составляющей (от тонкого материала до обломков древесины). В глубокие карстовые воронки поступал как суспензионный безжелезистый материал, формируя бокситы и глины, так и хемогенно-суспензионный с сажистой органикой, каолинитом и гиббситом.

Именно органические кислоты способствовали накоплению и переносу скандия, иттрия и редких земель, а не обломки древесной растительности, которые также захоронялись. Уже на месте залегания такие обломки превращались в лигнит, а имевшееся окисное железо восстанавливалось с образованием пирита или марказита. Эти минералы часто наблюдаются в виде рассеянной или густой вкрапленности, реже - в виде конкреций.

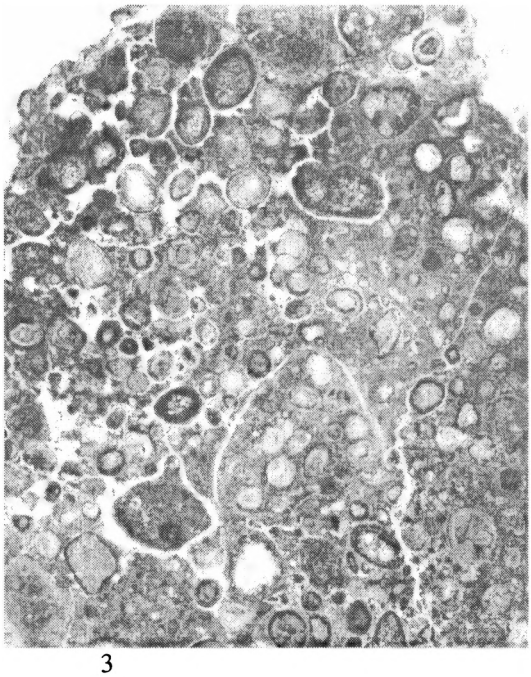
После окончания формирования латеритных бокситов наступила длительная геологическая пауза до массового их разрушения и переноса. В этот спокойный период, очевидно, бурно развивалась травянистая и, в меньшей мере, древесная растительность с массовым воспроизводством органических кислот – гуминовых и фульвовых. Если принять возраст бокситовых месторождений за палеоценовый, то формирование органогенных глин следует отнести к верхнему мелу, ко второй его половине. Спорово-пыльцевые комплексы из органогенных глин были детально изучены в середине 50-х годов. Исключительная же ценность этих образований как носителей редких металлов практически доказана нами только в середине 70-х годов, т.е. 20 лет спустя. До этого времени постановка вопроса о необходимости детального изучения «углисто-глинозёмистых пород» была лишь заявочной – на основании малочисленных и, как правило, полуколичественных спектральных данных.



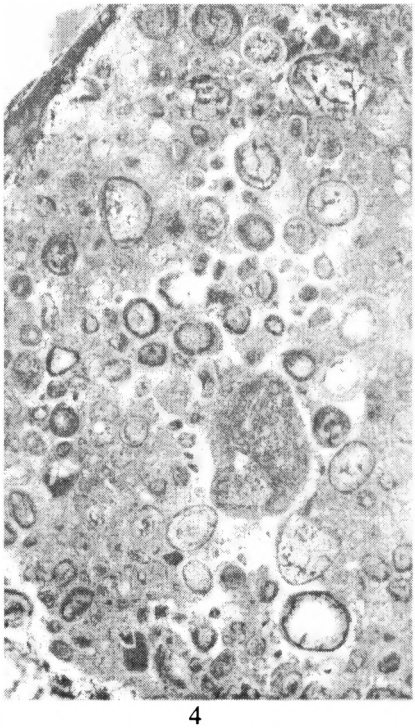
1



2



3



4

Рис. 6.1.1. 1-4: каменистые обломочно-бобовые железистые бокситы, типичные для Амангельдинского бокситорудного района.

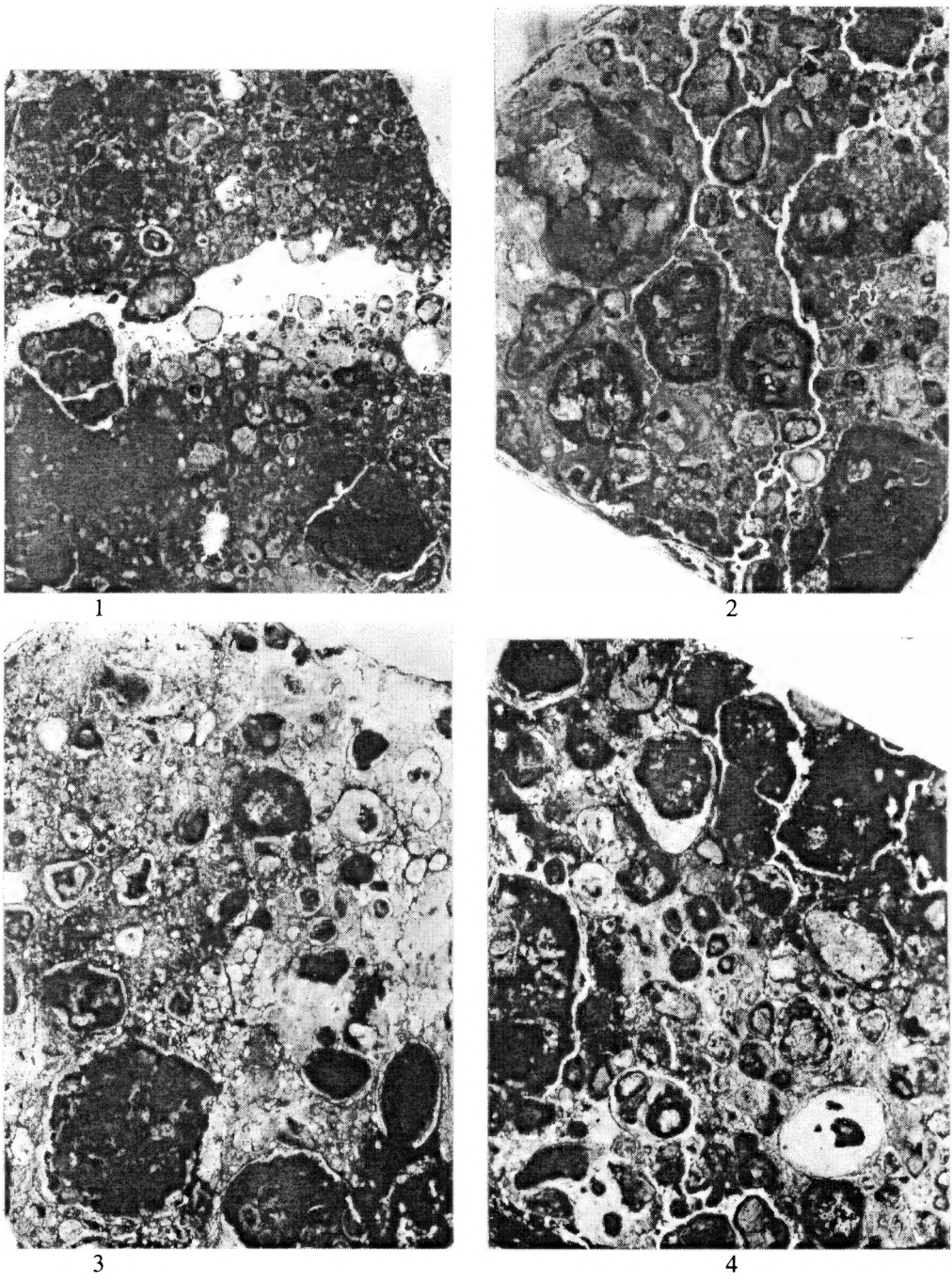
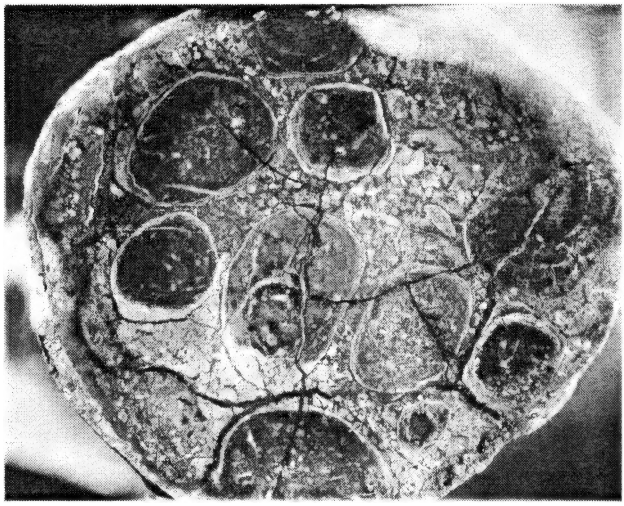
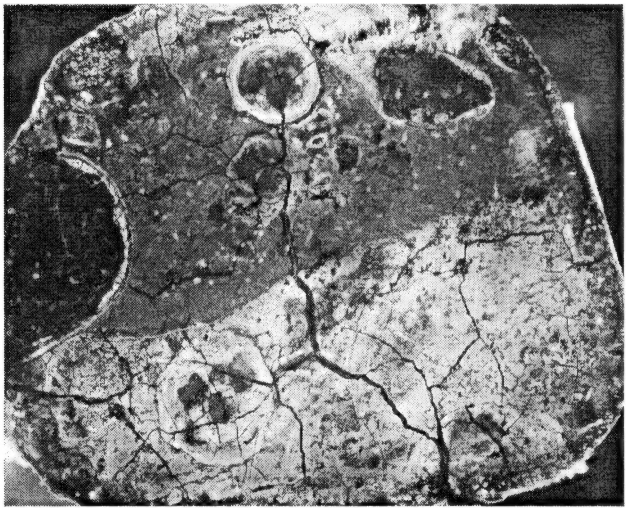


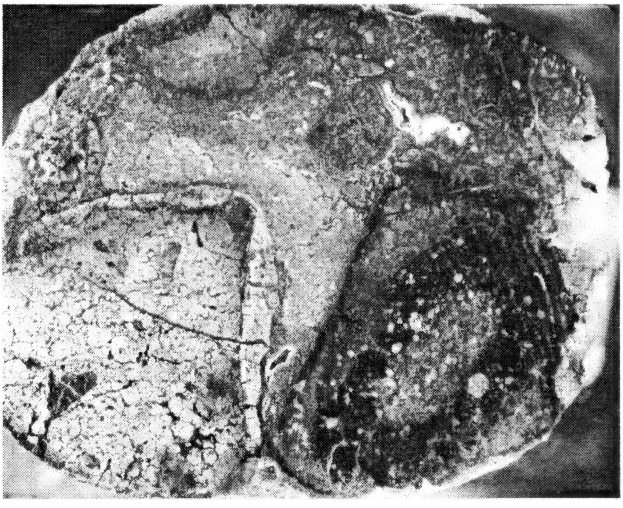
Рис. 6.1.2. Аркалыкское месторождение. 1-4: бокситы конгломератовидные, в разной степени выветрелые. Содержание малых элементов не зависит от соотношения корунда и гиббсита.



1

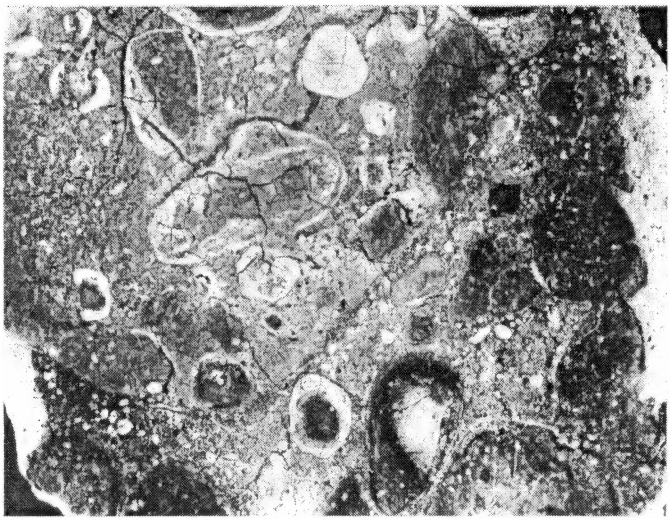


2

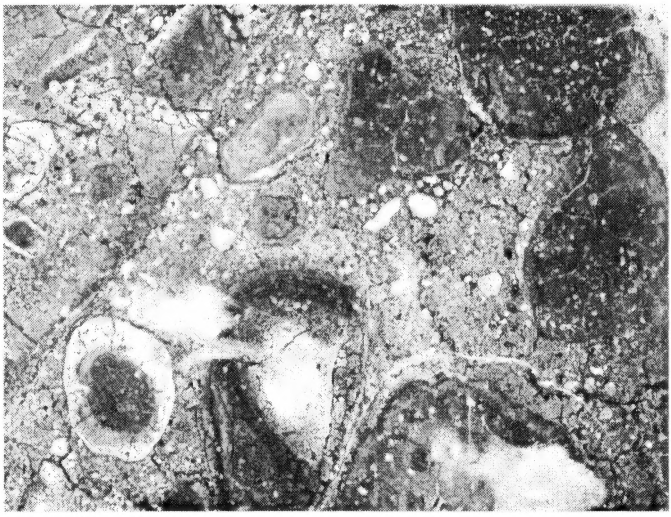


3

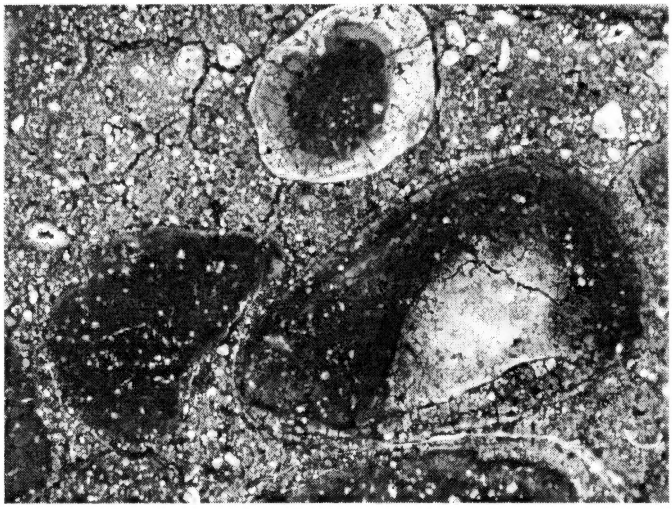
Рис. 6.1.3. Аркалыкское месторождение. 1-3: гальки корунд-гиббситового состава из конгломератовидного боксита. Содержание редких элементов в них по отношению к алюминию довольно низкое. х6.



1



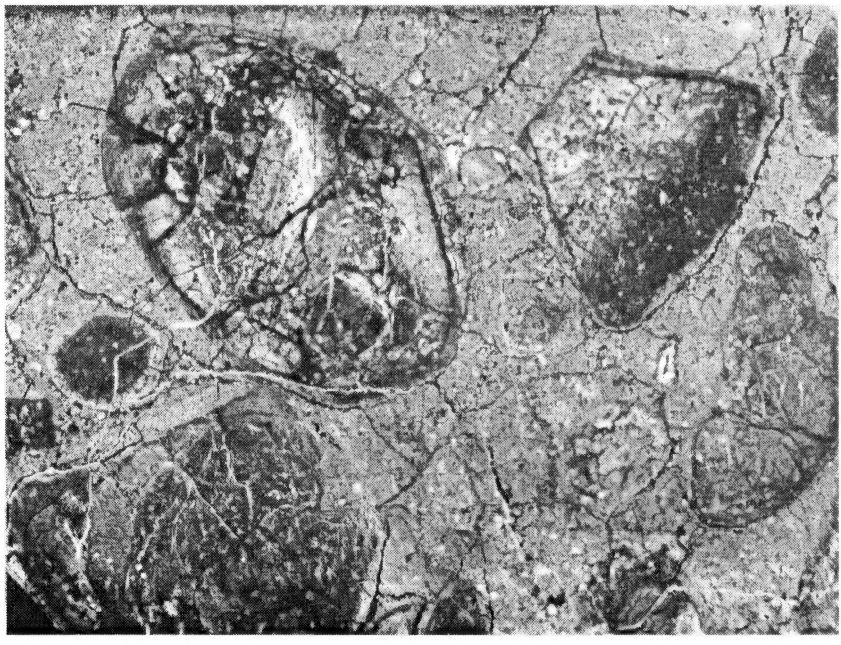
2



3

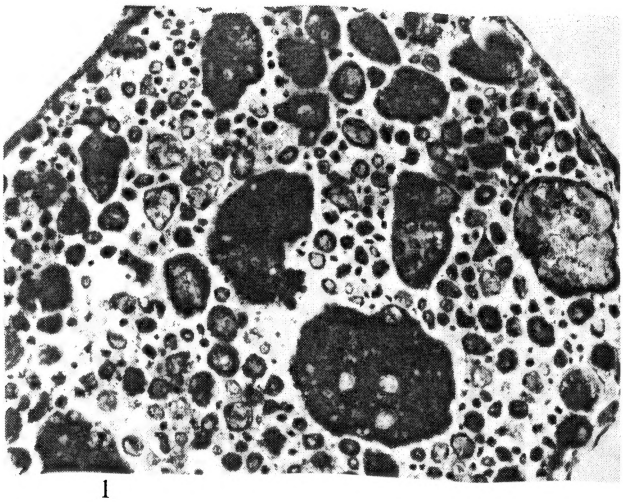
Рис. 6.1.4.
Аркалыкское месторождение.
1: галька корунд-гиббситового состава из конгломератовидного боксита. x5.
2: деталь структуры. x8.
3: то же. x12.

1

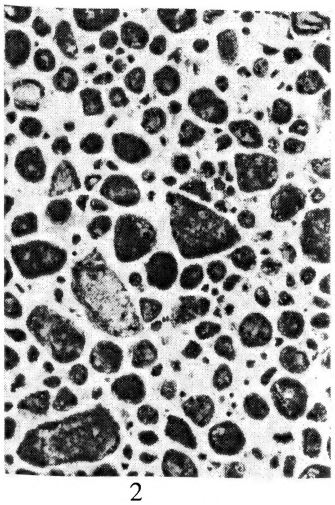


2

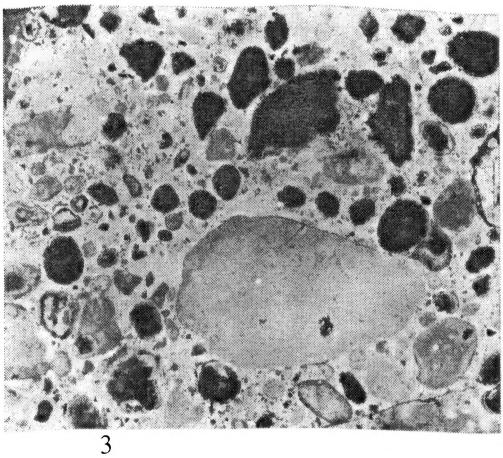
Рис. 6.1.5. Аркалыкское месторождение. 1: галька корунд-гиббситового состава из конгломератовидного боксита. х4. 2: деталь структуры. х7.



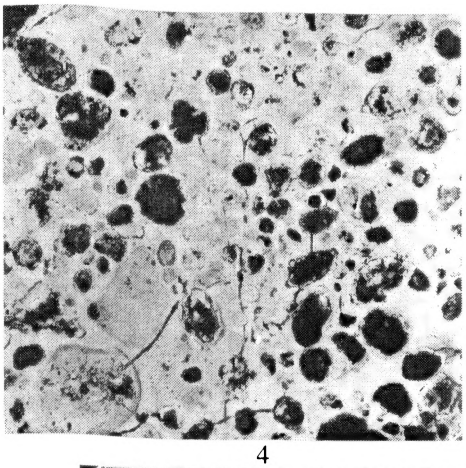
1



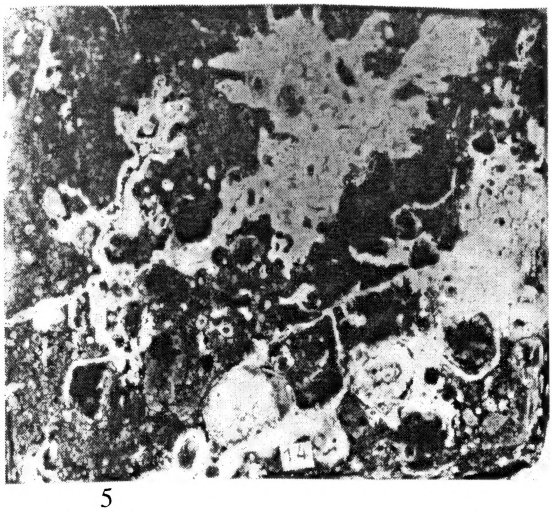
2



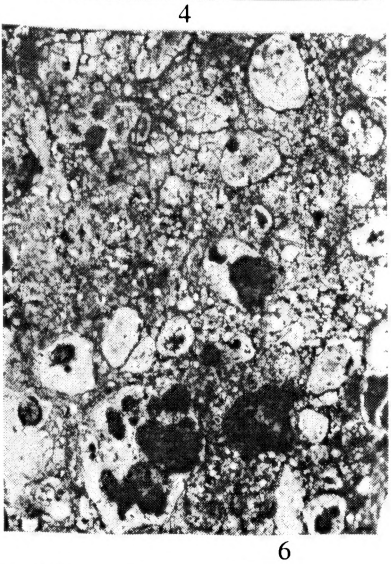
3



4

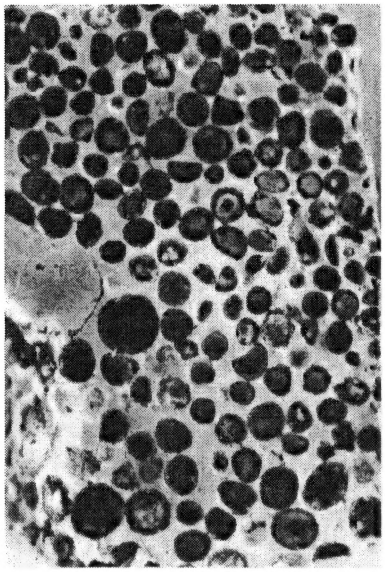


5

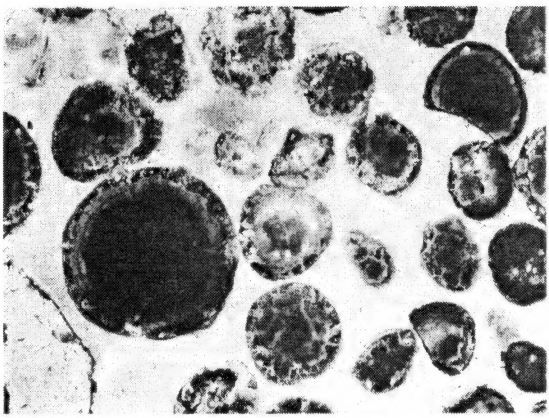


6

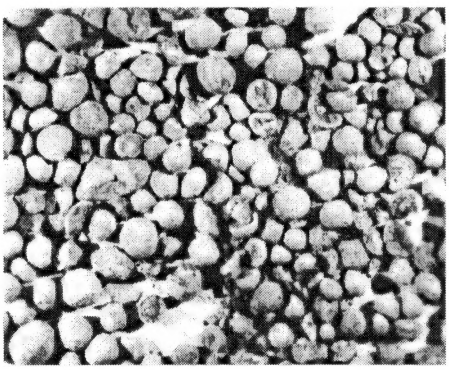
Рис. 6.1.6. Аркалыкское месторождение. 1-6: маложелезистые природно-обесцвеченные бокситы: по мере удаления железа, содержание редких элеменов в них, как правило, повышается.



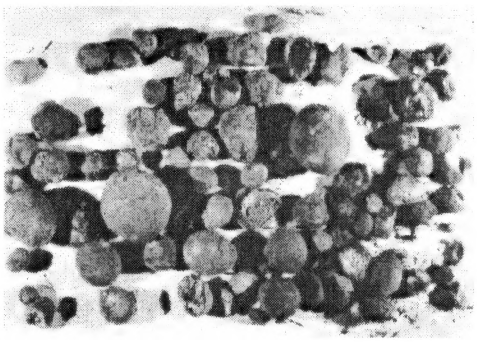
1



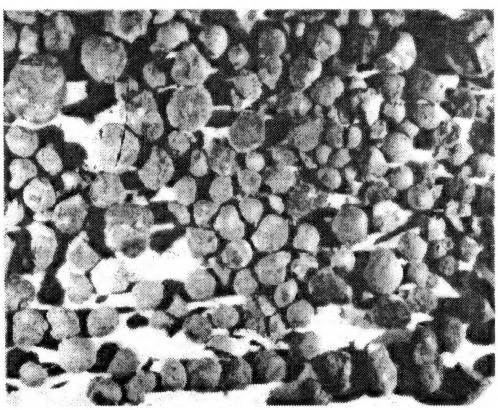
2



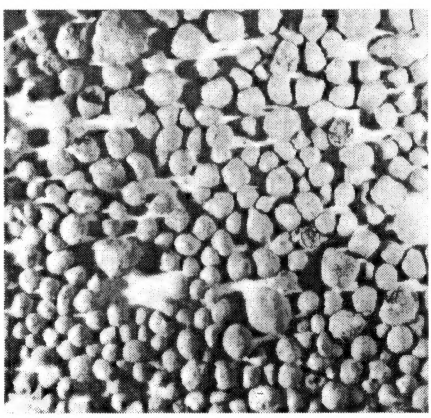
3



4



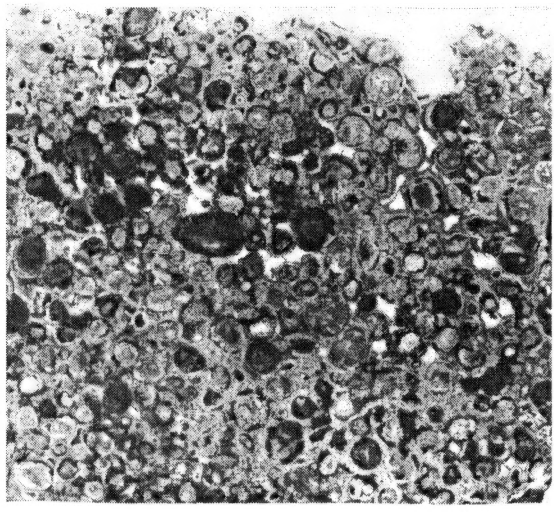
5



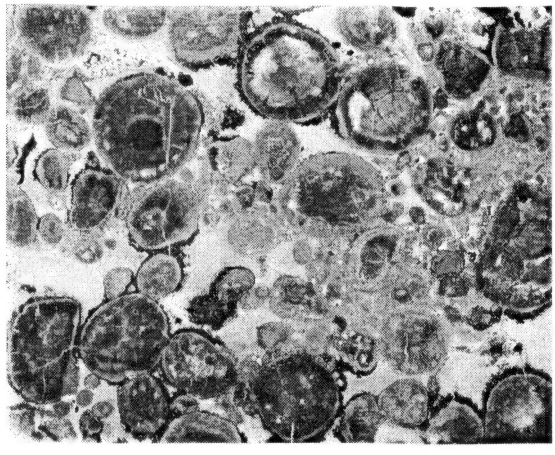
6

Рис. 6.1.7. 1: боксит каменистый, обработанный HCl. 2: деталь структуры. x6.
3-6: примеры бобовин. Софиевское месторождение.

1



2



3

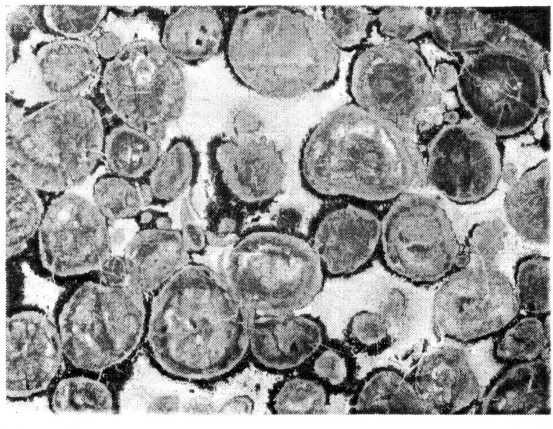
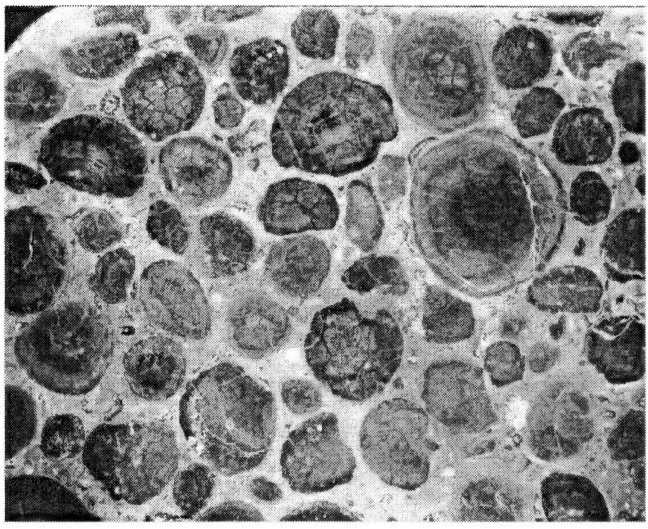
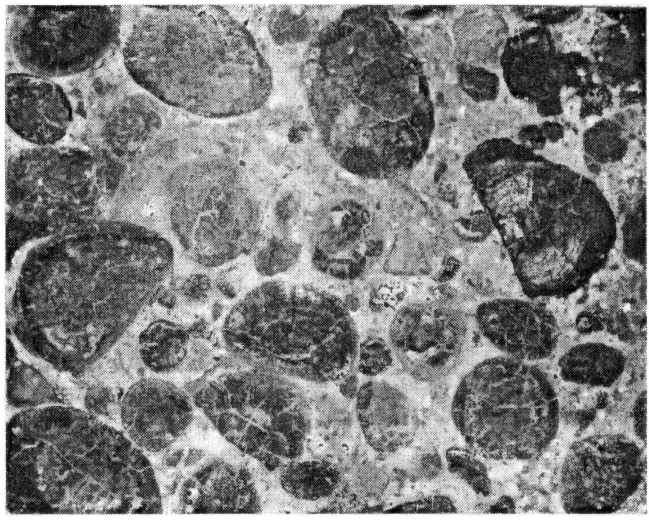


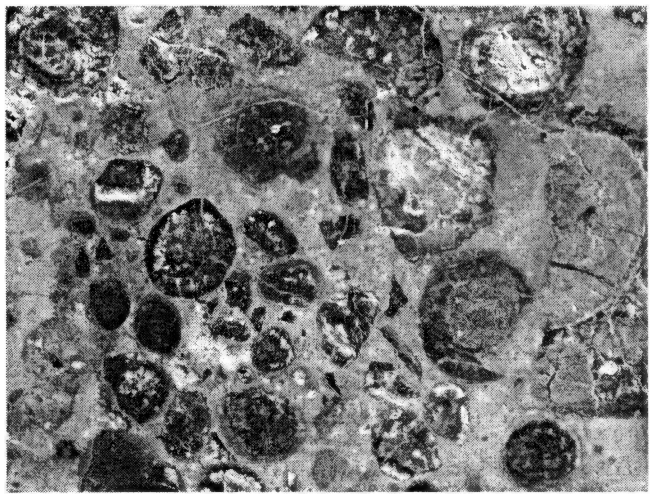
Рис. 6.1.8. Софиевское месторождение.1: каменистый обломочно-бобовый боксит. Нат. вел. 2-3: х6. Большая часть бобовин имеет сложное строение, с чем связан и разный минералогический состав их. Бобовины с маггемитом - наиболее ранние образования. Они концентрируют в себе многие редкие элементы.



1



2



3

Рис. 6.1.9.
Софиевское месторождение.
1-3: каменистые обломочно-бобовые бокситы, характерные для многих месторождений Казахстана. Многие бобовины разрушены в процессе переноса. Содержание редких элементов в цементе каолинит-гиббситового состава, как правило, ниже, чем в гематит-гиббситовых бобовинах, часто с маггемитом и корундом. х6.

В статье А.Н.Волкова (1959) имеется любопытное указание на скважину №3710, пройденную на 2-м Ашутском участке Аркалыкского месторождения. «В этой скважине, на глубине от 74 до 156 м, пачка бокситов и бокситовых глин представлена чередующимися между собой серыми углистыми бокситами со своеобразными углисто-глинозёмистыми породами с весьма высоким отношением Al_2O_3:SiO_2». Последние, как об этом можно судить по рисунку, залегают между сухаристыми бокситами. Выше 97м и ниже 106м идут серые бокситовые глины с растительным детритом. Полное совпадение и по условиям залегания и по глубине со скважинами на 12-м Ашутском участке (табл. 6.1.16).

Таблица 6.1.16

Скандий и иттрий в пробах из 12-го Ашутского участка Верхне-Ашутского месторождения, вес. %

№№ скважин	Интер-вал, м	Материал	Sc	Y	П.п.п.*
			на исх. сырьё		
1	2	3	4	5	6
8359	77-89	Боксит сухаристый розовато-красный	не ан.	не ан.	не ан.
	89-90	Глина органогенная каолинит-гиббстовая	0,046	0,024	31
	90-91	«	0,034	0,015	28
	91-92	«	0,027	0,014	30
	92-93	«	0,017	0,0041	17
	93-94	«	0,024	0,0057	20
	94-95	«	0,031	0,0080	24
	95-117,5	Боксит сухаристый – окраска белая, серая	не ан.	не ан.	не ан.
	117,5-119	Глина сиреневая	«	«	«
8360	86-89	Глина серая	«	«	«
	89-91	Глина чёрная органогенная каолинит-гиббситовая	0,019	0,038	32
	91-98	Боксит сухаристый белый	не.ан	не.ан	не.ан
	98-123	Глина пёстрой окраски	«	«	«
8363	64-74	Глина розовато-серая	«	«	«
	74-76	Глина чёрная органогенная каолинит-гиббситовая	0,022	0,018	32
	76-78	«	0,018	0,017	45
	78-80	«	0,019	0,0090	41
	80-82	«	не ан.	не ан.	не ан.
	82-84	«	«	«	«
	84-86	«	0,015	0,016	28
	86-88	«	0,0085	0,0085	48
	88-90	«	0,0065	0,0110	45
	90-92	«	0,021	0,012	43
	94-96	«	0,0080	0,013	33
	96-98	«	не ан.	не ан.	не ан.
	98-104,5	Глина серая до тёмно-серой	«	«	«
8368	79-83,5	Глина светло-сиреневая	«	«	«
	83,5-86,5	Глина серая	«	«	«

Продолжение таблицы 6.1.16

1	2	3	4	5	6
	86,5-88,5	Глина чёрная органогенная каолинит-гиббситовая с лигнитом	0,0080	0,025	51
	88,5-90,5	«	0,0070	0,018	64
	90,5-92,5	«	не ан.	не ан.	не ан.
	92,5-94,0	Глина чёрная с серой органогенная	0,011	0,0082	25
	94-94,7	«	не ан.	не ан.	не ан.
	94,7-112	Боксит сухаристый серый; в интервале 96-96,2 – глина чёрная	«	«	«
	112-121	Глина серая	«	«	«
	121-122	Глина светлосиреневая	«	«	«
8370	68,5-70	Глина бокситоподобная бурая	«	«	«
	70-73	Глина розовая	«	«	«
	73-75	Глина чёрная органогенная	0,018	0,017	26
	75-76,5	«	0,0065	0,017	36
	76,5-78	«	0,017	0,0079	34
	78-79	Глина серая	не ан.	не ан.	не ан.
	79-81	Глина чёрная органогенная	0,016	0,013	50
	81-83	«	0,030	0,012	50
	83-85	«	0,030	0,0054	36
	85-86	«	0,031	0,0050	24
	86-89	Боксит сухаристый серый	не ан.	не ан.	не ан.
	89-90	Глина чёрная органогенная	0,014	0,0043	24
	90-91,5	«	0,0070	0,0047	30
	91,5-93	«	0,014	0,0052	32
	93-94,5	«	не ан.	не ан.	не ан.
	94,5-111	Глина серая	«	«	«
	111-112	Кора выветривания	«	«	«
8375	59-69,5	Глина бокситоподобная бурая	«	«	«
	69,5-82	Бокситы и глины беловато-розовые	«	«	«
	82-84	Глина чёрная органогенная	>0,050	0,018	32
	84-86	«	0,029	0,016	34
	86-88	«	0,0060	0,0034	26
	88-90	«	не ан.	не ан.	не ан.
	90-92	«	0,0090	0,0051	44
	92-92,5	«	0,0037	0,0028	23
	92,5-100	Бокситы и глины серой окраски	не ан.	не ан.	не ан.
	100-101	Кора выветривания	«	«	«

* П.п.п. определяли при температуре 500°С в течение 1-го часа. Содержание считаем ориентировочным.

Кроме тёплого климата и подходящих материнских пород для образования бокситов важно количество осадков со сменой влажных и сухих сезонов. В районе города Конакри (Гвинейская республика), где находятся месторождения глинозёмистых железняков и бокситов, существует, по Ф.Блонделю (1955), именно такой контраст. С

октября по май сухо, а с июня по сентябрь идут обильные дожди – до 1000-1400 мм в отдельные месяцы. В условиях большой влажности и температуры (21°С) тропический лес задерживает «полную латеритизацию современных почв, интенсивное разложение пород доходит до каолинита, полуторные окислы слабо накапливаются» (Гинзбург и др., 1962).

Эти же авторы считают, что гиббсит образуется как через каолинитовую стадию, так и минуя её. «Процессы каолинитообразования (галлуазитообразования) являются или конечными, или представляют собой переходные стадии к процессам аллитизации; они совершаются в одних и тех же широтах при одинаковых климатических условиях, но в условиях разной кислотности среды (pH)... В ряде случаев, особенно в основных породах, гиббсит образуется, минуя каолинитовую стадию». Ниже авторы подчёркивают, что «эти случаи гораздо более часты, чем это кажется на первый взгляд...».

По нашему мнению, гиббсит не образуется из сформировавшегося каолинита, имеющего весьма устойчивую кристаллическую решётку. Её не в состоянии разрушить поверхностные агенты выветривания, в том числе и органические кислоты. Образование гиббсита идёт своим путём, а каолинита – своим. Эти пути довольно сложные и их рассмотрение потребует привлечения кристаллохимии, а также большого объёма литературного материала. В настоящей работе ограничиваемся общими указаниями.

Для Амангельдинского бокситорудного района, как и для многих других районов мира, характерно преобладание каолинитовых глин над бокситовыми. Латеритизация – уникальный процесс по сравнению с сиаллитизацией, требующий сочетания многих благоприятных факторов. Ещё больше факторов должно участвовать в отделении железа (в форме оксидов) от алюминия (в форме гидроксидов разной степени кристалллизации). Выдающуюся роль в этом «разводе» играют органические кислоты. Они не только «забирают» с собой скандий, иттрий и редкие земли из латеритных бокситов, но и благополучно доносят эти элементы до глубоких карстовых воронок.

Для тропического почвообразования в современной Африке, по сведениям В.В.Добровольского (1989), характерно развитие злаковой растительности и угнетение древесной. Образуются своеобразные травянистые ландшафты – злаковники, тесно комплексирующиеся с ландшафтами саванн и светлых тропических лесов. Именно в этих условиях и формируются чёрные тропические почвы. По наблюдениям в Кении, содержание гумуса на глубине 0-16 см составляет 4,64%, от 16 до 60 см – 3,51% и от 60 до 95 см – 2,13%, pH водной вытяжки соответственно 6,8; 7,1 и 7,9. Злаковая растительность пышно вегетирует при высоком стоянии грунтовых вод и высыхает при отсутствии верховодки.

Процессы плоскостного смыва протекают весьма интенсивно, в первую очередь выносятся высокодисперсные частицы (< 0,001 мм) из гумусового горизонта, имеющие чёрный цвет. Продуктивность злаковников составляет около 40-50 ц/га опада в год. В составе гумуса преобладают гуминовые соединения. В разных районах соотношение гуминовых и фульвовых кислот меняется. Чёрные тропические почвы (другие названия, встречающиеся в литературе: чёрные глины, маргалитные почвы, вертисоли, бадоб, тирс или туарес и т.д.) обладают высокой поглотительной способностью: 40-70 мг-экв на 100 г. По данным Фурнье, которые приводит В.В.Добровольский (1971), величина плоскостного смыва для равнин и плато Восточной Африки составляет 200-1000 т/км^2 в год, а в горных районах – 1000-2000 т/км^2 в год и больше. Легко подсчитать, что смыв даже в равнинной части составит за миллион лет как минимум 200 млн. тонн с 1 км^2.

Эта цифра, применительно к Амангельдинскому бокситорудному району, охватывает не только запасы всех органогенных глин, но и всех бокситов. Речь не идёт о категоричном утверждении срока накопления бокситов в изученном районе за 1 млн лет, а лишь о масштабе происходящего сноса. Если же добавить и тектонические подвижки, то при величине смыва 1000 т/км^2 в год, за миллион лет будет перенесено

1 млрд. тонн продуктов, включая бокситы, глины и коры выветривания. Кроме созидательных сил в природе действуют и разрушительные. Сохраняется лишь то, что надёжно «консервируется» в соответствующих депрессиях. В Акмолинском бокситорудном районе, например, каменистые бокситы встречаются в десятках точек на огромной территории, а вот значительные месторождения за многие годы поисков так и не выявлены.

Почва, по В.В.Добровольскому, является особым природным образованием, где процессы цикличной миграции химических элементов на поверхности суши и обмена веществ между компонентами ландшафта достигают наивысшего напряжения. Одновременно с изменением вещества субстрата в почве активно накапливается и солнечная энергия. Растения синтезируют органическое вещество, которое и остаётся в почве в виде корневой массы и минерализованного опада. Кровля верхнего горизонта подземных (пластовых) вод является условной границей между зонами гипергенеза и катагенеза. В последней происходят свои геохимиические процессы, которые не приводят к аллитизации. Но и в зоне гипергенеза лишь в верхней части её развиваются минералы свободного глинозёма. Большую же часть занимают выветрелые горные породы, вплоть до полной их каолинизации.

Общее количество живого органического вещества растительных сообществ (биомасса) составляет в саванне Ганы, по оценке Л.Е.Родина и Н.И.Базилевич (1965), 666 ц/га; 94% её приходится на надземную часть и 6% - на корни растений. Годовой прирост органического вещества равен 120 ц/га, а убыль в виде опада – 115 ц/га, или 17% от всей биомассы. Гетеротрофные бактерии разрушают массу опада и репродуцируют новые органические соединения, в том числе гуминовые и фульвовые кислоты. Подобное развитие растительности и её разложение имело место и в мел-палеогеновую эпоху, способствовало выносу из латеритных бокситов железа, а затем и редких металлов.

В каолинит-гиббситовых органогенных глинах практически нет железа. Лишь в древесных остатках наблюдаются его сульфиды. Частично, как указывалось выше, извлекался из верхних горизонтов латеритных кор и алюминий. Основная же его часть в составе безжелезистых бокситов сохранялась на месте и позже была механически переотложена. Суспензионно-хемогенные растворы с органикой перемещались непродолжительное время и на короткие расстояния, а затем надёжно «прятали» свой материал в карстовых углублениях. Здесь растворы отстаивались с механической и химической дифференциацией материала на каолинитовую, гиббситовую и органогенную составляющие. В новых поступлениях смешанного материала пропорции в трио могли быть иными. Менялось, естественно, и содержание редких металлов.

Так постепенно создавался слоистый «пирог». Главную «начинку» его в части редких металлов составляла чёрная органогенная масса. В терригенном каолините сохраняются лишь механические примеси некоторых металлов (как в форме оксидов, так и гидроксидов), изначально входившие в кристаллические решётки породообразующих минералов или «контрабандно захваченные» ими (эндокриптия, по терминологии А.Е.Ферсмана). Сорбционная способность каолинита мала. Чем больше удаётся отделить этот минерал от видимых механических примесей, тем меньше в нём сторонних элементов. Чистый гиббсит практически стерилен. Это подтверждается анализами слоистых образцов и конкреций, из которых его удаётся выделить.

Желательно проанализировать на редкие элементы чёрные почвы разных стран и сравнить результаты с нашими органогенными глинами. Подобная мысль в отношении почв Африки (Кения, Уганда, Танзания) была уже высказана В.В.Добровольским в 1973 году. Формируясь за счёт аккумуляции дисперсных продуктов смыва с большой площади, пишет этот автор, чёрные почвы являются как бы средней пробой для редких элементов, образованной природным процессом.

Проделанная нами работа позволяет рекомендовать органогенные глины как важное сырьё для получения скандия и сопутствующих ему редких металлов. По многим показателям это сырьё имеет большие преимущества –по высокому содержанию скандия и редких земель, низкой стоимости его при комплексной отработке залежей, лёгкой извлекаемости в раствор ценных металлов с использованием серной или азотной кислот (при небольшом содержании в сырье железа, сильно мешающего выделению скандия). В числе других факторов можно назвать организацию экологически чистого производства с получением концентрата Sc и TR непосредственно на территории ТБРУ, с дальнейшим получением из концентрата чистых металлов на предприятиях недалеко расположенного горно-химического комбината в г.Степногорске. Высокая стоимость скандия на мировом рынке и перспектива создания новых конструкционных материалов привели бы к оживлению высоких технологий, повышению занятости населения и необходимым валютным поступлениям.

Значительные концентрации скандия в органогенных глинах подводят нас к мысли о необходимости ревизии большого числа угольных месторождений на редкие металлы с использованием надёжных аналитических методов. Следует ускорить также работы по комплексной оценке известных и выявлению новых титано-циркониевых россыпей. Укажем для примера, что выявленные в течение 1950-60-х годов в Западной части Тургайского прогиба несколько крупных месторождений и десятки рудопроявлений рутил-ильменит-цирконовых россыпей до настоящего времени детально не изучены на комплекс сопутствующих редких металлов – Sc, Y, TR, Nb, Ta и др. Больше того, в связи с отсутствием на то время потребителя сырья не были начаты технологические испытания его, а поисково-разведочные работы вообще прекращены.

В связи со значительным сокращением производства урана работы по получению скандия следует, вероятно, сосредоточить на красных шламах алюминиевых заводов Урала и органогенных каолинит-гиббситовых глинах из месторождений Казахстана (Аркалыкское и др.). Подобная рекомендация применима и к другим районам мира, где есть такие глины или бокситы, генетически связанные с основными породами. Первичные содержания скандия в бокситах этого типа на уровне 50-70 г/т. В красных шламах они возрастают до 120-150 г/т, а в магнитных фракциях из этих шламов – до 200-250 г/т. Хотя процент таких фракций небольшой, высокие содержания скандия и простота технологии оправдывают их выделение. При 20-30 г/т скандия в бокситах вряд ли целесообразно налаживать получение этого металла из отходов глинозёмного производства. Скандий наряду с железом, титаном, цирконием не переходит в щелочной раствор. Все эти металлы в соответствующих минералах проходят транзитом через всю технологическую цепь процесса Байера.

Из большого числа приведённых аналитических данных следует, что в каолинитовых глинах и безжелезистых бокситах содержится скандия 10-25 г/т, в нормальных гиббсит-гематитовых бокситах – 25-40 г/т и в органогенных глинах – больше 80 г/т. Имеется много исключений из этой градации, но и причин для этого также много. В числе основных можно назвать разное соотношение салических и мафических минералов в исходном материале с их разным вкладом в баланс скандия, неравномерное воздействие факторов выветривания, ускоряющих или замедляющих миграцию элементов, аномальные явления выноса железа и скандия из бокситов органическими и минеральными кислотами.

Если принять 8-12 г/т скандия и 18% оксида алюминия в исходных материнских породах, то в каолинитовых глинах с 36% Al_2O_3 будет 16-24 г/т скандия. Это теоретический расчёт. Аналитические данные мало отличаются от этих цифр. При содержании скандия в материнских породах на уровне 3-5 г/т (нефелиновые сиениты и др.) следует ожидать содержания его в элювиальных бокситах около 7,5-15 г/т. Л.Ф.Борисенко правильно считает, что при выветривании горных пород скандий ведёт себя как малопод-

вижный элемент. Утверждение же о том, что вынос из элювия всё-таки имеет место – до 30-35% от исходного содержания в субстрате – практически ничем не обосновано.

На южном фланге 1-го рудного тела (восточный борт) 7-го участка Аркалыкского месторождения в основании бокситорудной толщи среди беловато-серых каолинитовых глин, вблизи контакта их с чёрными аргиллитами фундамента, нами были найдены сфалеритовые конкреции в «рубашке» из галенита. Анализ трёх из них (№№ 1147-1149) показал, что они содержат исключительно много галлия, германия и кадмия (табл. 6.1.17). Детальное рассмотрение геохимии этих элементов не входит в нашу задачу. Подчеркнём лишь, что к металлогении Тургайского прогиба необходимо вернуться на новом уровне исследований и новом этапе поисково-разведочных работ. Полное осмысление известной информации, в том числе впервые полученной нами по металлогении цинка в районе Краснооктябрьского месторождения бокситов, и вдумчивое проведение новых буровых работ с тщательным анализом кернового материала, несомненно приведут к новым важным открытиям.

Таблица 6.1.17

Редкие элементы в конкрециях из бокситов
по данным химического анализа, г/т

№№ проб	Материал	Ga	Ge	Cd
1147	Общая проба из конкреции диаметром 2,5 см; состоит из кристаллического сфалерита с незначительной примесью галенита; в центральной части она беловато-серая тусклая, с периферии – зеленовато-серая, более плотная с алмазным блеском	200	70	1500
1147-1	Центральная часть конкреции	475	190	1700
1147-2	Оболочка конкреции; представлена галенитом с незначительной примесью сфалерита	30	10	9400
1148	Общая проба из конкреции диаметром 3,5 см; состоит из кристаллического желтовато-серого сфалерита с алмазным блеском, в меньшей мере тусклого; с поверхности корочка свинцово-серого галенита (0,5 мм); внутри конкреция с трещинами усыхания; по ним напылённый яснокристаллический галенит, не заполняющий полностью трещинки	135	65	2200
1148-1	Сфалерит и галенит из конкреции в примерно равных количествах	30	30	7300
1148-2	Галенит с примесью сфалерита	30	25	18000
1149	Общая проба из конкреции неправильной формы – 8x5 см; состоит из тусклого желтовато-серого сфалерита, мягкого при растирании, глиноподобного с корочкой из кристаллического свинцово-серого галенита; этот минерал также проникает по трещинам, но здесь его очень мало по сравнению с плотными конкрециями	30	85	4300

Примечание: Во все пробах на дифрактограммах обнаруживается каолинит; в меньшей мере присутствуют кварц и гиббсит.

Таблица 6.1.18

Содержания скандия и иттрия в органогенных глинах на VII Аркалыкском участке, вес.% (по данным сотрудников ОНИС-1)

№№ проб	Материал	Sc	Y
АМ-2-1	Боксит глинистый с тонкой органикой и мелкими бобовинами гиббсита	0,0033	0,0029
АМ-2-2	Глина органогенная с редкими бобовинами гиббсита; насыщена очень мелкими обрывками растительности	0,090	0,0219
АМ-2-3	То же	0,140	0,0460
АМ-2-3[а]	-«-	0,085	0,0594
АМ-2-3[б]	-«-	0,070	0,0465
АМ-2-3[в]	-«-	0,130	0,0560
АМ-2-4	Глина каолинит-гиббситовая с обрывками фюзенизированной растительности	0,019	0,0210
АМ-2-5	То же	0,010	0,0095
АМ-2-6	Глина каолинит-гиббситовая с гелифицированной растительной органикой	0,023	0,0180
АМ-2-7	Бокситоподобная глина беловато-серая с редкими включениями органики	0,0035	0,0021
АМ-2-8[а]	Глина органогенная	0,100	0,0293
АМ-2-8[б]	Боксит каолинит-гиббситовый с гидроксидами железа	0,0065	0,0052
АМ-2-9	Глина каолинитовая железистая с бобовинами гиббсита	0,0020	0,0021
АМ-2-10	То же	0,0035	0,0055
АМ-2-11	Конкреции гиббсита, близкого к мономинеральному	0,0007-0,0014	Не ан.

Таблица 6.1.19

Содержания скандия в лигнитовых глинах и смежных с ними образованиях на VII Ашутском участке, вес.% (по данным сотрудников ОНИС-1)

№№ проб	Материал	Sc
АМ-3-1	Глина каолинитовая беловато-серая	0,0010
АМ-3-2	Бокситоподобная глина с гумусом и редкими бобовинами гиббсита	0,0055
АМ-3-3	То же	0,0047
АМ-3-4	Хлопьевидная буровато-красная гелефицированная органика с плохо сохранившейся структурой	0,0035
АМ-3-5	Фюзенизированная растительная органика с хорошо сохранившейся клеточной структурой	0,0020
АМ-3-6	Гелефицированная растительная органика с гнёздами янтаря	0,0025
АМ-3-8	Бокситоподобная глина с мелкими обрывками растительности	0,0100
АМ-3-8[а]	То же	0,0090
АМ-3-8[б]	-«-	0,0065

Рис. 6.1.10. Зарисовка обнажения органогенных глин на VII-м Аркалыкском участке (В.А.Слива). Масштаб: горизонтальный – 1:100, вертикальный – 1:400

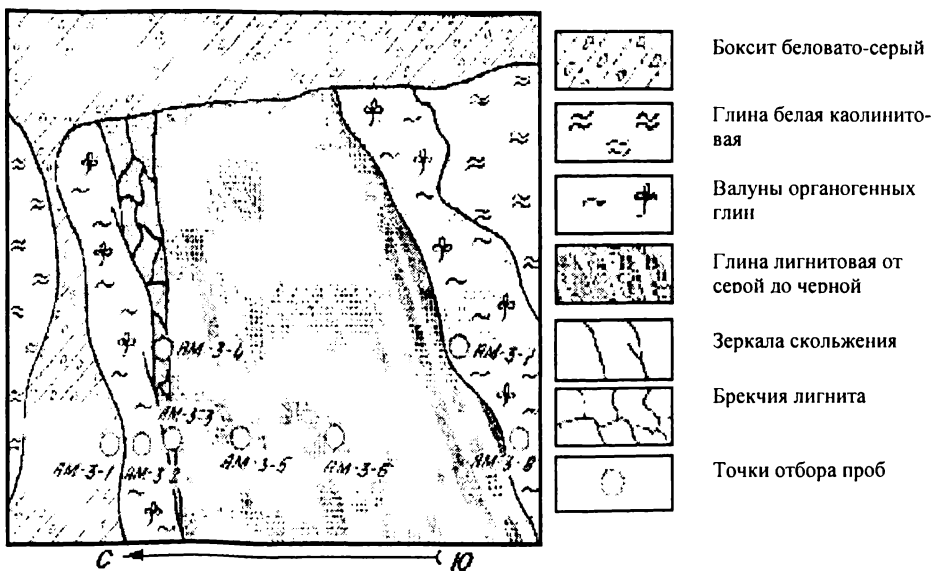


Рис. 6.1.11. Зарисовка обнажения лигнитовых глин на VII-м Ашутском участке (Р.Г.Бунина). Масштаб 1:200

Таблица 6.1.20

Содержания скандия и иттрия в групповой пробе органогенной глины, разделённой на классы по крупности, вес.%

Элементы	АМ-1, исх.*	Классы, мм									
		>10	10-5	5-2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,10	0,10-0,01	0,01-0,001	<0,001
Sc	0,0283	0,0398	0,0452	0,0321	0,0291	0,0300	0,0294	0,0289	0,0326	0,0504	0,0110
Y	0,0080	0,0140	0,0150	0,0120	0,0090	0,0090	0,0110	0,0100	0,0110	0,0140	0,0050

*- Полный силикатный анализ этой пробы следующий, вес.%: SiO_2 18,68; TiO_2 2,50; Al_2O_3 34,34; Fe_2O_3 0,64; FeO 0,28; MnO 0,01; MgO 0,49; CaO 1,61; K_2O 0,15; Na_2O 0,12; P_2O_5 0,05; S 0,32; CO_2 0,10; H_2O^- 4,66; H_2O^+ 16,26; $C_{орг}$ 19,70; редкие земли 0,070, с преобладанием Ce (0,022), Nd (0,020), Sm (0,0064); La, Gd и Dy –по 0,0040. Скандий определялся нейтронно-активационным методом, а иттрий – количественным РСА. Минералогический состав пробы: каолинит – 40,2%, гиббсит – 28,2%, прочие, в том числе органика – 31,6%.

Одновременно с нами несколько обнажений органогенных глин в карьерах Амангельдинской группы месторождений были опробованы Р.Г.Буниной и В.А.Сливой – сотрудниками ОНИС-1 из г.Степногорска. Приводим их данные по двум обнажениям в том виде, как они были переданы нам.

На рис. 6.1.10 изображена органогенная глина среди осветлённых бокситов и каолинит-гиббситовых глин на VII-м Аркалыкском участке (I-я залежь, северный фланг, восточный борт). В табл. 6.1.18 даются содержания скандия и иттрия с краткой характеристикой образцов, по В.А.Сливе. Проба АМ-1 весом около 20 кг была разделена на фракции по крупности и также проанализирована – табл. 6.1.20. На рис. 6.1.11 представлена лигнитовая глина с крупными древесными остатками среди бокситовых пород. В ней очень мало глинистого материала и, как следствие, очень мало скандия (табл. 6.1. 19).

Полученные результаты полностью соответствуют нашему заключению, что причина накопления скандия в органогенных глинах кроется в действии гумусовых кислот на изначальный бокситовый материал. В отрыве от такого материала не следует ожидать повышенных содержаний скандия, иттрия и редких земель.

6.2. Краснооктябрьское месторождение

Поисковые работы на скандий проводились по решению ПГО Севказгеология. Научно-технический совет объединения рекомендовал сосредоточить поисковые работы в центральной части месторождения - на рудных телах с максимальным развитием бокситов и глин с органикой. Для выполнения геологического задания были предусмотрены скважины колонкового бурения. Пробы на скандий анализировались в Центральной лаборатории ПГО в г.Кустанае. Здесь же, а также в лаборатории Степной ГРП, выполнялись анализы на основные компоненты.

Месторождения бокситов Западного Тургая, в том числе Краснооктябрьское, на скандий практически не изучались. Приступая к поисковым работам, мы исходили из данных о геохимии скандия, полученных на примере Амангельдинской группы месторождений. Из 30-ти рудных участков были выбраны те из них, на которых максимально развиты бокситы и глины с органикой, с меняющейся мощностью бокситоносной толщи и разным содержанием окисного и закисного железа, в связи с обширной сидеритизацией. Всего опоисковано 22 рудных тела на 11-ти участках месторождения.

Предстояло выяснить, различаются ли по скандию литологические разности бокситов и глин, определить коэффициент накопления его по отношению к материнским эффузивным породам и в целом наметить генетическую линию поведения скандия. В ходе работ установлено практически равномерное распределение скандия в разрезе бокситоносных отложений, низкое содержание его и отсутствие повышенных концентраций в породах, богатых органикой.

Проектные скважины на скандий размещались на ранее пройденных профилях. Такое положение точек при реализации проекта дало нам дополнительную информацию о строении бокситоносной толщи – пространственном положении рудных тел, вещественном составе бокситов, рельефе фундамента и т.д. Одновременно с поисками скандиевого сырья нами была открыта уникальная свинцово-цинковая минерализация в пределах Краснооктябрьского месторождения.

В связи с новизной решаемых вопросов опробовалась вся бокситорудная толща интервалами через 2 м по литологически однотипным породам; при смене последних интервалы сокращались до 1 м и меньше. Бокситовые породы очень похожи на глинистые бокситы. Этим объясняется большое количество химических анализов разных глин с кремнёвым модулем 0,7-2,0.

Геолого-разведочные работы в районе Краснооктябрьского месторождения были начаты в 1956 году. Сведения о всех проведённых работах на бокситы за 45 лет изложены в специальных отчётах. Из редких металлов в бокситах изучался галлий. Данные о других редких металлах малочисленны и недостоверны, так как в основе их полуколичественные спектральные анализы (Булгаков, 1963; Ким, Исаева, 1982 и другие).

Краснооктябрьское месторождение занимает центральное положение в группе бокситовых месторождений Западного борта Тургайского прогиба. В структурном отношении приурочено к западному крылу Ушсорской брахиантиклинальной складки, постепенно к западу от месторождения переходящей в Валерьяновский синклинальный прогиб. Обе названные структуры развиты на западном крыле Кустанайской синклинали.

Меловые бокситоносные отложения залегают на известняках верхней свиты нижнего карбона (средний-верхний визе-намюр). Породы нижней свиты (турне – низы визе) представлены пироксен-плагиоклазовыми и андезитовыми порфиритами, их туфами и туффитами, в меньшей мере аргиллитами, алевролитами и известняками. Мощность вулканогенно-осадочных пород нижней свиты около 700 м. В составе верхней свиты вулканогенные породы (порфириты) также преобладают. Среди поля таких пород встречаются известняки и аргиллиты. Осадочные породы в плане имеют форму линзообразных тел и вытянуты согласно общему простиранию структур района. К одной из таких линз чистых органогенных известняков и прирочено Краснооктябрьское месторождение бокситов.

Контакты известняков с эффузивами резкие; наблюдаются и постепенные переходы. Нередко сами известняки содержат линзы туфов. Простирание известняков, вмещающих бокситы месторождения, близкое к меридиональному с падением на запад. Углы падения известняков меняются на коротких расстояниях, что связано с тектоническими подвижками. Общая мощность свиты до 1200 м. Интрузивные тела диоритов имеют небольшие размеры и рассматриваются как пластовые интрузии и дайковые инъекции. Содержания глинозёма в эффузивных и интрузивных породах близкие. И те и другие могут рассматриваться как материнские для образования бокситов при развитии латеритной коры.

Накоплению рыхлых отложений мезозоя предшествовал длительный континентальный перерыв, благоприятный для образования мощных кор выветривания (от триаса до туронского яруса верхнего мела). Нижняя граница бокситоносных осадков датируется второй половиной турона – низами сенона; они находятся в пределах долинообразной депрессии северо-восточного направления. Протяжённость её 25 км при ширине от первых сотен метров в северной и южной частях до 3-6 км в центре.

По литологии и возрасту бокситоносные отложения разделены геологами-разведчиками на два горизонта: 1) нижний – обломочные пестроцветные глины; 2) верхний – каменистые бокситы, каолинитовые и лигнитовые глины, а также прослои алюмогематита и бурого железняка. Бокситовые породы залегают, как правило, в наиболее глубоких частях впадин, в меньшей мере образуют прослои в нижней половине обломочных глин. По возрасту осадки нижнего горизонта относятся к верхам альба-сеноману. Накопление их, вероятно, завершилось в первой половине сеномана, а во второй половине они перемывались. Как в доолигоценовое время, так и в конце олигоцена – неогена тектонические подвижки раскололи породы фундамента и тем самым повлияли на сохранность бокситового горизонта, его мощность и морфологию.

Центральные части рудоносных впадин сложены бокситами, фланги – бокситоподобными и лигнитовыми глинами.Пестроцветные глины на флангах часто отсутствуют. Тяготеют лигнитовые глины к прибортовым частям дорудных долин. Мощность их от первых единиц метров до 30 м. Закономерности распределения редких элементов в таких глинах до наших работ практически не изучались.

Краснооктябрьское месторождение, по И.Д.Николаеву (1964), сформировалось в два этапа: 1) апт-сеноманский (главный) и 2) турон-сенонский. В туронский век большие площади были покрыты морем, в прибрежных частях которого накапливались железные руды (Аятское месторождение).

Накоплению кайнозойских осадков в районе предшествовал длительный континентальный перерыв от нижнего сенона до верхнего эоцена. Залегают такие осадки на отложениях мела, коре выветривания и породах палеозоя. Пользуются повсеместным распространением и представлены палеогеновыми, неогеновыми и четвертичными песчано-глинистыми образованиями. Трансгрессия чеганского моря привела к интенсивному размыву бокситоносных осадков месторождения.

Средний химический состав бокситов (по данным анализов 162 групповых проб) следующий (вес.%): SiO_2 10,63; TiO_2 1,89; Al_2O_3 43,73; Fe_2O_3 15,18; FeO 2,56; CaO 0,68; MgO 0,27; MnO 0,11; P_2O_5 0,09; Na_2O 0,33; K_2O 0,19; П.п.п.25,34; CO_2 2,85 и S 0,30. По минеральному составу они являются гиббситовыми. Присутствуют также каолинит, гематит, гётит, корунд и минералы титана; из вторичных на первом месте стоит сидерит; далее идут шамозит, кальцит, сульфиды железа.

Содержание сидерита в бокситах изменяется от 0,1 до 25%. Отложение вторичных минералов происходило в порах, кавернах и особенно в зонах трещиноватости, захватывая почти весь бокситовый разрез. Перемещение редких металлов, связанное с вторичной минерализацией, совершенно не изучено. Для лигнитовых глин месторождения характерно высокое содержание сульфидной серы – до 10%. Бокситоносные осадки приурочены к единой карстово-эрозионной долине, вытянутой по простиранию известняков. До их накопления развитие карста прекратилось. Регион продолжал опускаться. Одновременно поднимались грунтовые воды. Возникали большие озёра и болота в наиболее глубоких частях общей депрессии. В пострудное время тектонические подвижки осложнили рельеф единой долины, привели к частичному размыву бокситов и их прерывистости по простиранию карбонатной полосы.

Изучение органических веществ в пределах месторождений региона проводилось сотрудниками отдела генезиса и геохимии нефти и газа ВНИГРИ Л.С.Беляевой, Г.М.Парпаровой и другими. Установлено, что доля растворимой в щёлочи органики (гуминовые и фульвовые кислоты) в бокситовых породах Западно-Тургайского района значительно меньше, чем в породах Восточно-Тургайского района. По данным А.М.Карпенко (1981), в 413 групповых пробах, отобранных с 22-х рудных участков, содержание $C_{орг}$ изменяется от 0,1% до 7,1%, а среднее по участкам от 0,3-0,4 до 1,75%. Наиболее высокое содержание бокситов с органикой на 3-м участке. Он расположен в центральной части месторождения и содержит почти треть всех запасов. Бокситоносные отложения выполняют ромбовидной формы котловину, вытянутую в широтном направлении. Дно её осложнено впадинами глубиной от первых десятков метров до 150 м и более. Бокситы и глины с органикой тяготеют к центральной части котловины, возникшей на контакте известняков с андезитовыми порфиритами и их туфами. Средний состав бокситов этого участка следующий (вес.%): SiO_2 13,68; TiO_2 2,32; Al_2O_3 47,73; Fe_2O_3 5,37; FeO 2,50; CaO 0,44; MgO 0,30; П.п.п. 26,21; CO_2 1,40; S 0,45 и $C_{орг.}$ 1,75. В общем балансе запасов участка бокситы с лигнитом составляют около 30%. В красных железистых разностях $C_{орг.}$ 0,1-0,3%, в палево-белых и светло-серых 0,3-0,6%, в тёмносерых до чёрных – больше 2%.

Больше всего бокситов с лигнитом в рудном теле № 15 (из 11 разведанных). Они залегают здесь с размывом на железистых бокситах и бокситоподобных породах и к северо-востоку фациально переходят в лигнитовые глины. Под этим телом расположены на разных уровнях рудные тела 15^a – 15^c.

В Белинском месторождении (в 40 км к северо-востоку от Краснооктябрьского) бокситов с органикой мало. Аятское месторождение находится в 50 км к северу от Белинского. Состоит из 10 рудных участков. Каменистых бокситов здесь 56%, рыхлых 16% и

глинистых 26%. Бокситы с органикой встречаются часто, но количественно не оценивались. Восточно-Аятское месторождение расположено вблизи от Аятского. Состоит из 8 рудных участков. Один из них (№ 7) раньше назывался Темирским месторождением. Каменистых бокситов здесь 47%, рыхлых 19% и глинистых 34%. Лигнита в бокситах значительно больше, чем на Аятском и Белинском месторождениях.

В образцах из месторождений Восточного Тургая фульвовые кислоты составляют 60-70% от общего количества органического вещества, тогда как для образцов из месторождений Западного Тургая доля таких кислот не превышает 15%. В этом, а также в особенностях генезиса бокситов этих двух районов, заключается, вероятно, причина того, что содержания скандия в глинозёмных продуктах с органикой на Краснооктябрьском месторождении оказались низкими.

Среди бокситов этого месторождения выделяют каменистые, рыхлые и глинистые разности, весьма близкие по содержанию глинозёма и валового железа. Отличить бокситы от глин в ряде случаев довольно трудно. По этой причине разрез бокситоносных отложений всегда уточняется по кремнёвому модулю. К бокситам отнесены нами лишь те руды, в которых указанный модуль больше двух, как это и было принято при подсчёте запасов. В чистом каолините отношение окиси алюминия к окиси кремния равно 0,85. За нижнюю границу глин мы взяли модуль 0,7. Наряду с каолинитом в глинах может находиться и гиббсит – до 10%.

На рис. 6.2.1 показаны типичные каменистые бокситы с сидеритом этого месторождения, а на рис. 6.2.2 и 6.2.3 (для сравнения) – бокситы Козыревского месторождения. Наряду с бобовинами в них присутствуют катуны боксита и обломки мартитовых руд. В последних практически нет редких элементов подгруппы скандия.

Содержания скандия изменяются в пределах 20-50 г/т, т.е. в довольно узком интервале. Низкие цифры характерны для пестроцветных глин, более высокие – для разных бокситов. Содержание глинозёма в последних находится в обратной зависимости от $Fe_2O_3^o$. Много железа – меньше алюминия, тогда как содержание кремния (до 20% SiO_2) мало сказывается на величине Al_2O_3. Напомним, что в каолините 39,50% Al_2O_3, а в гиббсите – 65,36%. В чистом виде этих минералов глинозёма на месторождении нет. Как видно из табл. 6.2.1, содержание SiO_2 в бокситах изменяется значительно. Из этой же таблицы следует, что в бокситах разного качества содержания Al_2O_3, $Fe_2O_3^o$, TiO_2 и Sc весьма близкие.

Как и для бокситов других месторождений, можно говорить о параллельной зависимости содержаний алюминия и скандия, объясняемой накоплением их собственных минералов. С другой стороны, не отрицаем возможное присутствие части скандия в каолините, который является наследником первичных минералов. Предположительная форма нахождения скандия - эндокриптия, под которой понимается маскировка редкого металла в слоевой структуре каолинита. Связи атомов внутри слоя, как указывает Г.В.Бриндли (1965), значительно сильнее связей O-OH между слоями. Межслоевое нахождение скандия в каолините более вероятно, чем сорбция Sc^{3+} на его поверхности.

На сорбционной форме настаивает Л.Ф.Борисенко. В 1964 году этот автор писал, что в зоне гипергенеза изоморфный скандий высвобождается из породообразующих минералов и образует в нейтральной или слабощелочной среде нерастворимый тригидроксид. В зависимости от pH среды может мигрировать в виде Sc^{3+} или $[Sc(CO_3)_2]^-$, а также сорбироваться глинистыми минералами коры выветривания. В более поздних работах Л.Ф.Борисенко не упоминает «крамольную» мысль о гидроксиде скандия. «Главный фактор аккумуляции скандия в осадочных породах, - пишет он (1989), - сорбция этого элемента глинистыми минералами и в меньшей степени гидроксидами железа». Глинистые минералы, по утверждению Л.Ф.Борисенко, довольно прочно удерживают Sc^{3+}. Как долго сохраняется такая связь и почему сорбированные ионы не вступают во взаимодействие с ионами OH^-, никто не объясняет.

Никакой разницы в содержании скандия в бокситах при изменении отношения Fe_2O_3:FeO мы не уловили. Очевидно, влияние болотной органики на бокситы было довольно «мягким» - часть гематита перешла в сидерит, тогда как содержания алюминия и скандия остались на прежнем уровне. Отношение скандия к алюминию и титану во всём комплексе бокситов и глин изменяется мало и подтверждает версию, что указанные элементы накапливались параллельно и в дальнейшем сохранили status quo.

В табл. 6.2.2 приводим пересчёт химических анализов на минералогический состав. Вся кремнекислота относится нами к каолиниту, для железа сохраняем форму $Fe_2O_3^{o.}$, а остаток п.п.п. от каолинита и гиббсита помещаем в графу прочие при выходе на сумму 100%. Для нас важно содержание глинозёма в двух основных минералах его, чтобы перейти к ориентировочной оценке скандия, скрытого в каолините и находящегося вне его.

Из табл. 6.2.2 следует, что в бокситах низкого качества в каолините «маскируется» около 30% от всего скандия. В глинах, с 20% гиббсита и 50% каолинита, цифра такого «скрытого» скандия возрастает до 60%. Отсюда понятно, что извлекать редкий металл желательно из таких шламов, которые отражают переработку на глинозём бокситов с кремнёвым модулем больше 6 и высоким содержанием скандия в них (50-60 г/т). Это уточнение необходимо, так как в прекрасных бокситах по нефелиновым сиенитам (месторождения Африки) скандия очень мало - 15-20 г/т.

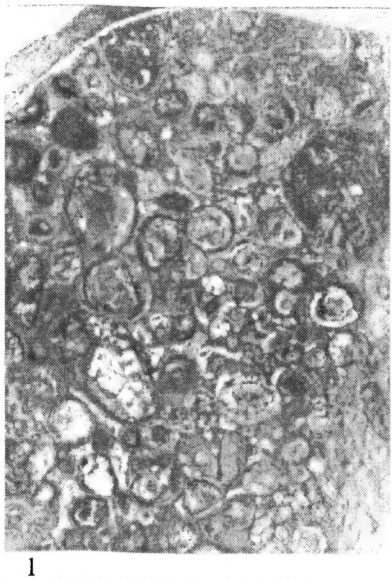
Выше отмечено, что в глинозёмных продуктах с органикой нет повышенных содержаний скандия. Приведём конкретную информацию на этот счёт. Результаты по скандию, как и выше, даются на исходное сырьё и прокалённое (табл. 6.2.3).

Для Белинского месторождения, расположенного недалеко от Краснооктябрьского, получены близкие цифры по скандию в бокситах и глинах (табл. 6.2.4). В этих двух таблицах показываем результаты по материалу бокситовых пород из действующих карьеров. Данные по керну таких пород из скважин на Краснооктябрьском месторождении обобщены в табл. 6.2.1 и в развёрнутом виде приводятся в табл. 6.2.4а.

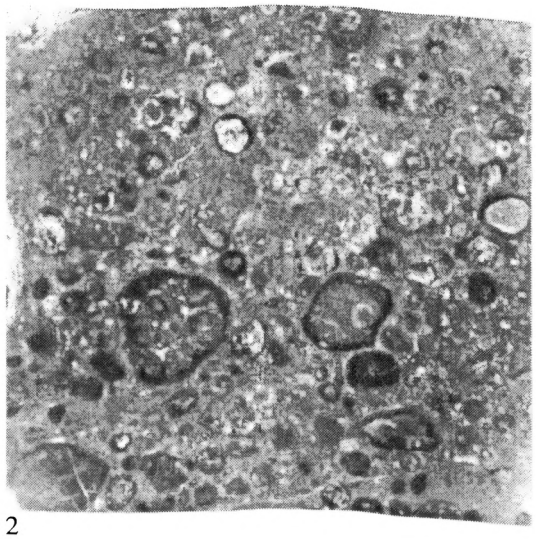
В разрезе бокситоносной толщи нами впервые получены интересные данные по цинку. Результаты спектрального анализа керна бокситов и подстилающих пород (до известняков) показали, что они сильно заражены цинком, в меньшей мере свинцом. Признаки видимой рудной минерализации (галенит, сфалерит) встречались и раньше (на протяжении десятков лет), но им не придавали серьёзного значения и специальные работы не проводили.

Как известно из литературных источников, в истории Земли намечены три этапа формирования стратиформных свинцово-цинковых месторождений. Второй массовый этап (36% запасов) начался в среднем девоне и закончился в нижнем карбоне. Именно в нижнем карбоне закарстованные известняки района месторождения были закрыты неровным плащом андезитовых порфиритов, их туфов и туффитов, изначально содержащих в себе галенит и сфалерит. Длительная история выветривания таких пород (от триаса до верхнего мела) способствовала растворению сульфидных минералов. Сернокислые растворы, просачиваясь вниз по разрезу, постепенно нейтрализовывались, отдавая полезные компоненты. Формировались новые экзогенные минералы. Карбонатные породы служили надёжным барьером для таких растворов. В целом бокситы, пестроцветные глины и в разной степени выветрелые эффузивно-осадочные породы представлют единый комплекс in situ, размытый в верхней части.

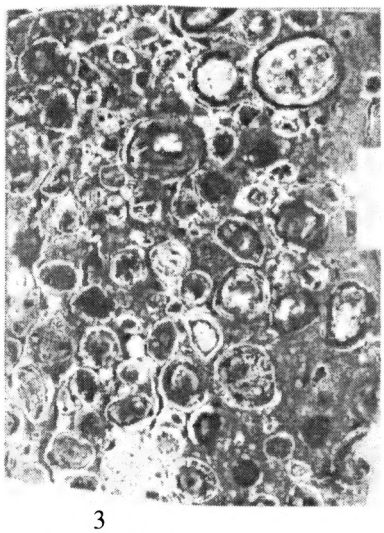
Таким образом, генезис месторождения - латеритно-осадочный. Многослойные разрезы свидетельствуют о размыве латеритной коры на приподнятых участках и переотложении материала в ближайшие понижения (на расстояние в пределах первых сотен метров). Происходило нивелирование поверхности с заполнением многочисленных



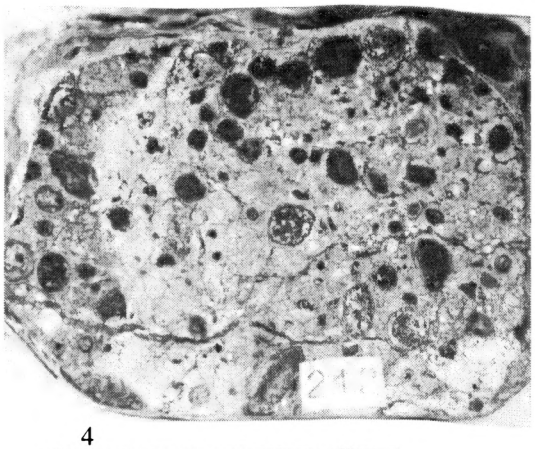
1



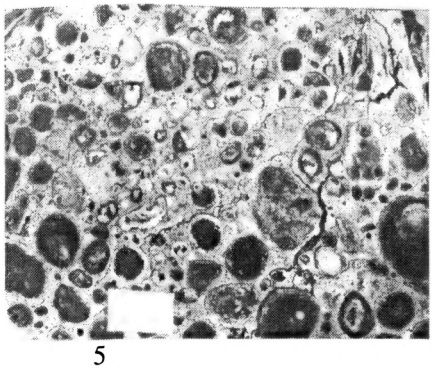
2



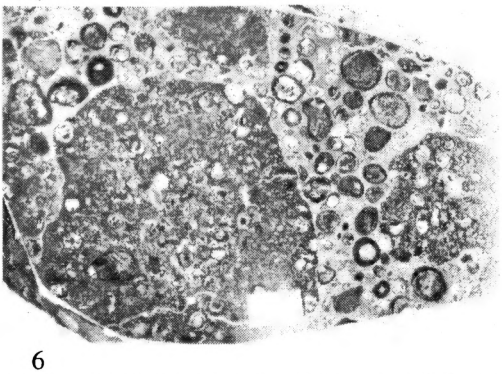
3



4



5



6

Рис. 6.2.1. Краснооктябрьское месторождение. 1-6: каменистые обломочно-бобовые бокситы в разной степени сидеритизированные. Содержание титана и малых элементов в процессе перехода окисного железа в закисное не изменяется.

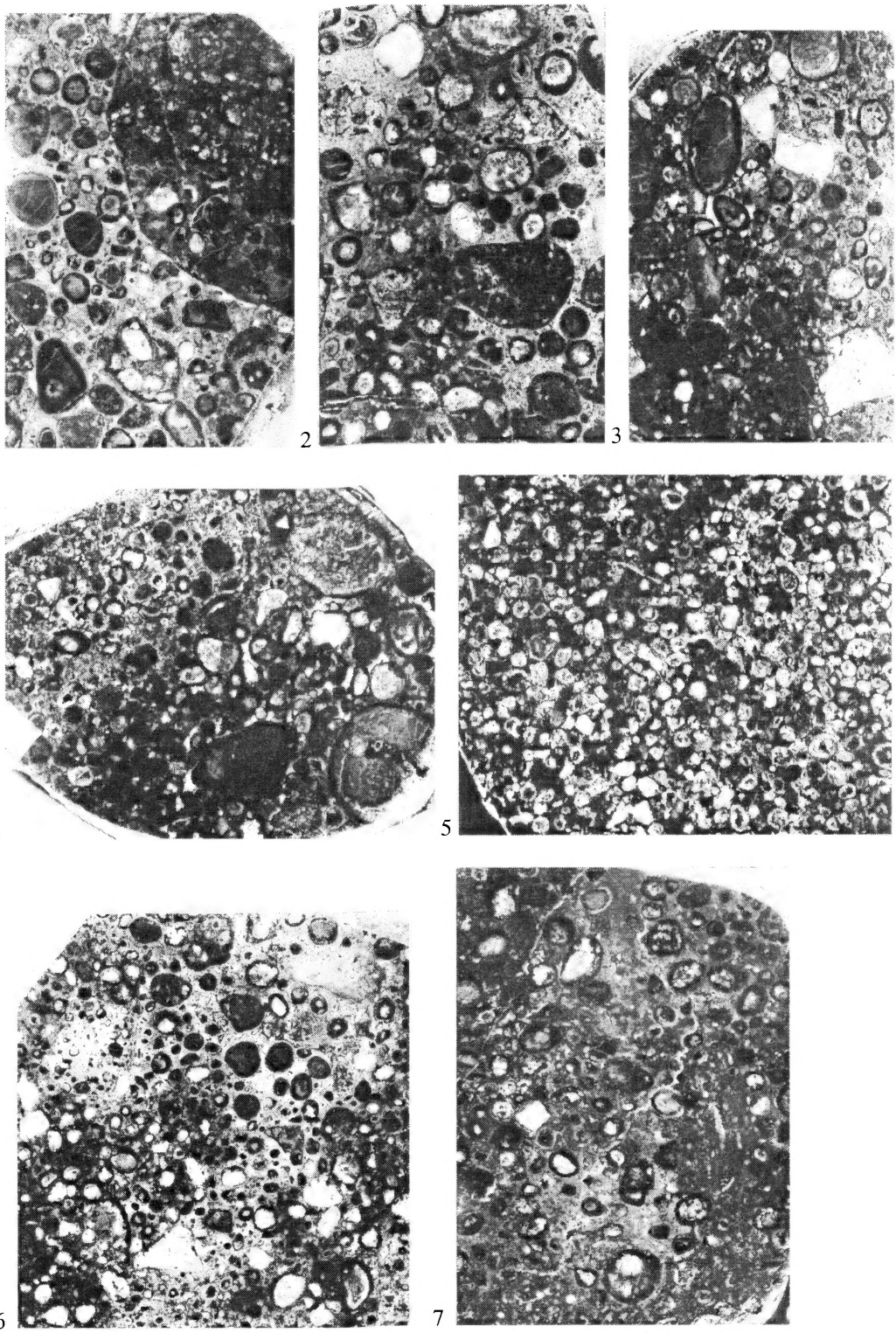


Рис. 6.2.2. 1-7: каменистые обломочно-бобовые бокситы Козыревского месторождения. Наряду с бобовинами в них присутствуют катуны боксита и железистые обломки мартитового состава. В последних практически нет изученных нами редких элементов.

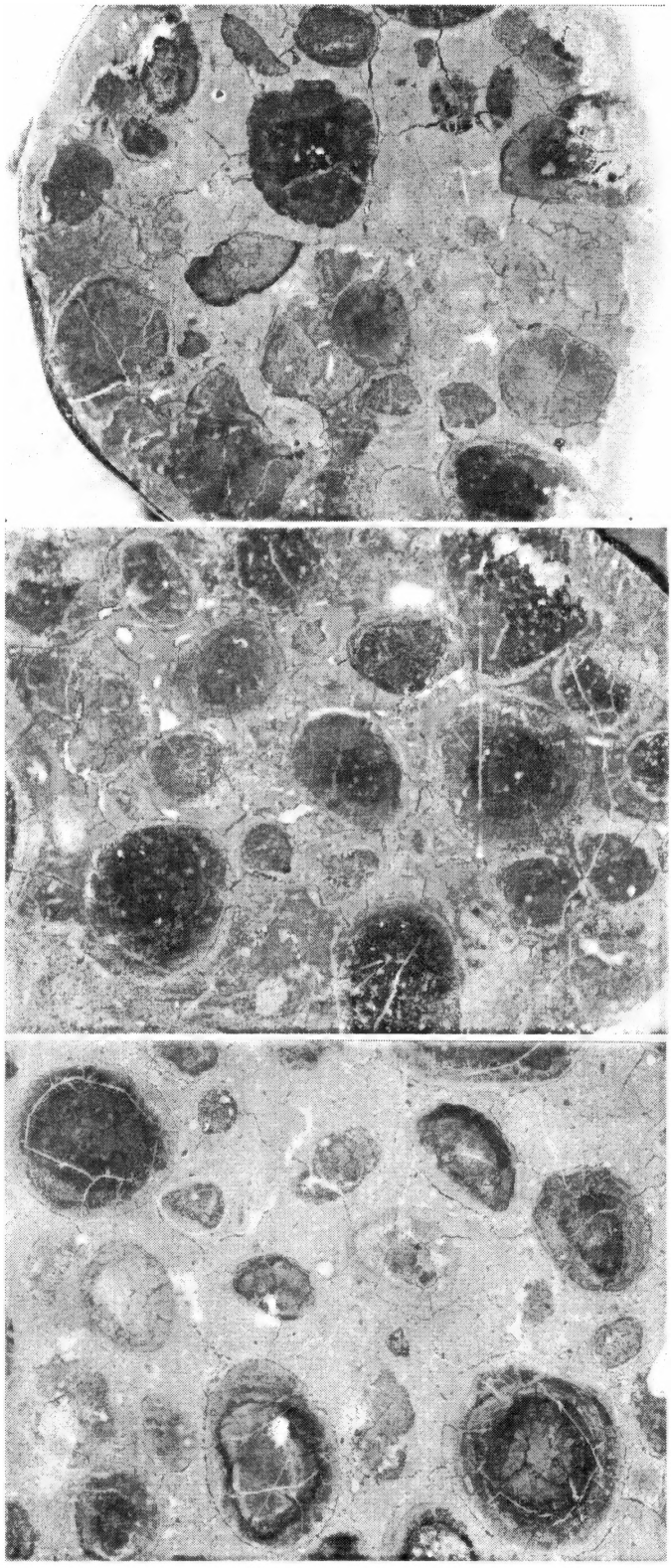


Рис. 6.2.3. Козыревское месторождение. 1-3: гальки из конгломератовидного боксита. Редкие элементы концентрируются в бобовинах; в гиббсит-каолинитовом цементе их очень мало. х6.

Таблица 6.2.1

Скандий в бокситах и глинах Краснооктябрьского месторождения, вес. %

Материал	Интервал по SiO_2	Число проб	Среднее содержание						$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$
			SiO_2	TiO_2 (Ti)	Al_2O_3 (Al)	$Fe_2O_3^o$	П.п.п.	Sc			
Бокситы:											
1)	<5	112	3,59	2,31 (1,39)	44,22 (23,39)	24,63	24,17	0,0041	12,32	1,75	2,95
2)	>5<10	163	7,42	2,21 (1,33)	43,00 (22,75)	20,20	23,64	0,0039	5,80	1,71	2,93
3)	>10<20	196	14,34	2,07 (1,24)	41,81 (22,12)	17,82	22,82	0,0038	2,92	1,72	3,06
Глины:											
1)	>20<30	118	24,60	1,72 (1,03)	34,00 (17,99)	20,66	16,91	0,0031	1,38	1,72	3,01
2)	>30<40	132	33,21	1,51 (0,91)	30,48 (16,12)	18,80	13,61	0,0028	0,92	1,74	3,08
Глинистая кора выветривания											
	>40	3	44,05	1,25 (0,75)	26,14 (13,83)	16,57	10,36	0,00243	0,59	1,76	3,24

Таблица 6.2.2

Минералогический состав бокситов и глин Краснооктябрьского месторождения, вес. %

Материал	Каолинит				Гиббсит			TiO_2	$Fe_2O_3^o$	Прочие	Sc, г/т	
	Al_2O_3	SiO_2	H_2O	Сумма	Al_2O_3	H_2O	Сумма				1*	2*
Бокситы:												
1)	3,05	3,59	1,08	7,72	41,17	21,82	62,99	2,31	24,63	2,35	3	38
2)	6,30	7,42	2,22	15,94	36,70	19,45	56,15	2,21	20,20	5,50	6	33
3)	12,17	14,34	4,30	30,81	29,63	15,70	45,33	2,07	17,82	3,97	11	27
Глины:												
1)	20,87	24,60	7,37	52,84	13,13	6,96	20,09	1,72	20,66	4,69	19	12
2)	28,18	33,21	9,95	71,34	2,30	1,22	3,52	1,51	18,80	4,83	26	2

1* -Sc в каолините, 2* - в форме свободного гидроксида.

Таблица 6.2.3

Скандий в бокситах и глинах Краснооктябрьского месторождения из эксплуатационного карьера, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	К	*Sc*, %	
				на исходное сырьё	на прокал. сырьё
88-1	Глина чёрная гиббсит-каолинитовая с обломками лигнита	31,35	1,457	0,0027	0,0040
88-2	Глина чёрная брекчиевидная с обломками бокситов с сидеритом	28,90	1,406	0,0018	0,0025
88-3	Глина чёрная с лигнитом	53,63	2,157	0,0016	0,0035
88-4	Конкреции (до 5 см) гиббсита с каолинитом	29,31	1,415	0,0022	0,0031
88-5	Конкреции (до 3 см) марказита из чёрной глины	36,85	1,584	<0,0005	-
88-6	Глина гиббсит- каолинитовая обломочно-бобовая с лигнитом	34,62	1,530	0,0027	0.0041
88-7	Обломки лигнита	82,65	5,764	0,0010	0,0058
88-8	Глина чёрная с лигнитом и гиббситом в виде конкреций	26,02	1,352	0,0033	0,0044
88-9	Глина каолинитовая от тёмно-серой до чёрной с лигнитом и небольшой примесью гиббсита	24,33	1,322	0,0039	0,0052
88-10	Глина белая каолинитовая жирная на ощупь	14,00	1,163	0,0015	0,0017
88-11	Боксит каменистый бобовый; состав: гиббсит, гематит, небольшая примесь сидерита и шамозита	22,73	1,294	0,0034	0,0044
88-12	Боксит каменистый кирпично-красный обломочно-бобовый	26,09	1,353	0,0028	0,0038
88-13	Боксит каменистый разнобобовый; бобовины плотные от бурых до чёрных; цемент беловато-розовый	28,04	1,390	0,0048	0,0067
88-14	Боксит каменистый с мелкими бобовинами (до 3 мм)	30,46	1,438	0,0031	0,0045
88-15	Боксит каменистый светло-розовый с редкими чёрными бовинами; состав: гиббсит, сидерит, с примесью гематита и шамозита	31,68	1,464	0,0025	0,0037
88-16	Боксит беловато-серый с сидеритом	31,40	1,458	0,0030	0,0044
88-17	Гиббсит-сидеритовая конкреция	29,29	1,414	0,0012	0,0017

Таблица 6.2.4

Скандий в бокситах и глинах Белинского месторождения из эксплуатационного карьера, вес. %

№№ проб	Материал	П.п.п.	К	Sc, %	
				на исходное сырьё	на прокал. сырьё
Б-88-1	Боксит каменистый тёмно-бурый бобовый с гиббситом, гематитом и кальцитом	25,01	1,334	0,0032	0,0043
Б-88-2	Боксит каменистый, близкий к предыдущему; вторичные минералы – сидерит, кальцит (в пустотах), пирит	26,53	1,361	0,0022	0,0030
Б-88-3	То же	25,98	1,351	0,0031	0,0042
Б-88-4	Прожилок молочно-белого кальцита (4 см) среди бурого каменистого боксита; наряду с кальцитом присутствуют гиббсит и гематит	35,73	1,556	0,0048	0,0075
Б-88-5	Прожилок пепельно-серого кальцита среди бурого каменистого боксита, по составу близкий к предыдущему	35,08	1,540	0,0060*	0,0092
Б-88-6	Боксит рыхлый розовато-бурый с выветрелыми бобовинами; состав: гиббсит, гематит, каолинит, кальцит	24,01	1,316	0,0040	0,0053
Б-88-7	Глина чёрная с большим количеством лигнита и включениями марказита	33,98	1,515	0,0017	0,0026
Б-88-8	То же	34,60	1,529	0,0015	0,0023
Б-88- 9	То же	32,94	1,491	0,0012	0,0018
Б-88-10	Такая же глина, но с меньшим содержанием лигнита; состав: гиббсит, каолинит, возможен и монтмориллонит	29,34	1,415	0,0021	0,0030
Б-88-11	То же	33,50	1,504	0,0027	0,0041

Продолжение таблицы 6.2.4

№№ проб	Материал	П.п.п.	K	Sc, %	
				на исходное сырьё	на прокал. сырьё
Б-88-12	Глина чёрная с большим количеством лигнита	54,02	2,175		
Б-88-13	Обломки лигнитизированной древесины	70,50	3,390	0,0008	0,0027
Б-88-14	То же	65,98	2,939	0,0008	0,0024
Б-88-15	Глина каолинитовая пепельно-серая среди чёрных глин	21,26	1,270	0,0021	0,0027
Б-88-16	То же	19,66	1,245	0,0024	0,0030
Б-88-17	Обломки каменистого боксита с сидеритом, кальцитом и пиритом в чёрной глине	30,82	1,446	0,0019	0,0027

* Анализ ВНИИХТа; близкий результат – 0,0055% - получен в лаборатории Севказгеологии.

Таблица 6.2.4а

Скандий в бокситах и глинах Краснооктябрьского месторождения (данные по скважинам), вес. %

№№ скв. и проб	Глубина, м	Материал	П.п.п.	K	Sc, %	
					на исходное сырьё	на прокал. сырьё
08321-1	46-48	Глина каолинит-гиббситовая от серой до тёмно-серой с редкой органикой и пиритом	25,07	1,335	0,0025	0,0033
2	48-51	То же, окраска серая	25,09	1,335	0,0025	0,0033
3	51-53	Глина светло-серая, однородная, практически без органики	19,81	1,247	0,0020	0,0025
4	53-55	Глина тёмно-серая с редкой органикой	23,57	1,308	0,0040	0,0052
5	55-56	Глина белая, чистая, гиббсит-каолинитовая	20,62	1,260	0,0026	0,0033
6	56-56,5	Боксит каменистый бобовый с сидеритом и пиритом	28,92	1,407	0,0032	0,0045

Продолжение таблицы 6.2.4а.

№№ скв. и проб	Глубина, м	Материал	П.п.п.	К	Sc, %	
					на исходное сырьё	на прокал. сырьё
08321-7	56,5-57	Глина серая гиббсит-каолинитовая с сидеритом и пиритом	22,08	1,283	0,0026	0,0033
8	57-59,5	Глина белая каолинитовая с сидеритом	17,49	1,212	0,0019	0,0023
9	59,5-62	Глина тёмно-серая до чёрной с органикой, каолинит-гиббситовая с пиритом	28,39	1,396	0,0025	0,0035
10	62-64	Боксит глинистый тёмно-серый с лигнитом	31,80	1,466	0,0033	0,0048
11	64-67,5	Глина каолинит-гиббситовая беловато-серая с редкой органикой	24,10	1,318	0,0037	0,0049
12	67,5-70	То же	21,76	1,278	0,0036	0,0046
13	70-72	«	21,30	1,271	0,0041	0,0052
08324-1	59-60,5	Глина беловато-серая каолинитовая с сидеритом и небольшой примесью гиббсита	17,80	1,217	0,0024	0,0029
2	60,5-63,5	Боксит глинистый серый с редкими бобовинами и редкой органикой	27,82	1,385	0,0040	0,0055
3	63,5-65	Боксит глинистый тёмно-серый с лигнитом и пиритом	33,87	1,512	0,0037	0,0056
4	65-68	Глина каолинит-гиббситовая с рассеянной органикой	26,94	1,369	0,0028	0,0038
5	68-70	То же	29,46	1,418	0,0033	0,0047
6	70-72	Боксит глинистый тёмно-серый с органикой и пиритом	34,44	1,525	0,0032	0,0049
7	72-74	Боксит глинистый серый с меньшим количеством органики	29,85	1,426	0,0032	0,0046
8	74-76	То же	25,50	1,342	0,0027	0,0036
9	76-78	То же, окраска тёмно-серая, много органики	36,11	1,565	0,0035	0,0055
10	78-80	«	34,65	1,530	0,0041	0,0063
11	80-81	То же, много конкреций пирита	37,04	1,588	0,0034	0,0054

Продолжение таблицы 6.2.4а

№№ скв. и проб	Глубина, м	Материал	П.п.п.	К	Sc, %	
					на исходное сырьё	на прокал. сырьё
12	81-83	Глина каолинит-гиббситовая пепельно-серая без органики	22,94	1,298	0,0040	0,0052
13	83-86	Глина беловато-серая с редкими бобовинами	23,92	1,314	0,0041	0,0054
08326-1	54-58	Глина беловато-серая каолинитовая с сидеритом	18,15	1,222	0,0023	0,0028
2	58-60	Глина каолинит-гиббситовая, чёрная, с органикой	44,55	1,803	0,0024	0,0043
3	60-62	То же	43,96	1,784	0,0027	0,0048
4	62-65	«	43,54	1,771	0,0028	0,0050
5	65-67	«	42,46	1,738	0,0032	0,0056
6	67-70	«	45,38	1,831	0,0035	0,0064
7	70-73	Глина каолинит-гиббситовая от светло- до тёмно-серой с органикой	35,60	1,553	0,0028	0,0043
8	73-76	То же	31,25	1,455	0,0026	0,0038
9	76-79	«	31,20	1,453	0,0026	0,0038
10	79-82	Боксит глинистый от тёмно-серого до чёрного с рассеянной органикой и сидеритом	42,52	1,740	0,0034	0,0059
11	82-85	Глина каолинит-гиббситовая от светло- до тёмно-серой с органикой и пиритом	31,58	1,462	0,0026	0,0038
12	85-88	Глина гиббсит-каолинитовая светлосерая, местами чёрная за счёт органики	24,41	1,323	0,0034	0,0045
13	88-91	То же	23,56	1,308	0,0036	0,0047
14	91-94	«	22,25	1,286	0,0034	0,0044
15	94-97	«	21,75	1,278	0,0032	0,0041
08327-1	45-51	Глина гиббсит- каолинитовая белая; минералы железа: сидерит, пирит, в примеси гематит	20,07	1,251	0,0030	0,0038

Продолжение таблицы 6.2.4а.

№№ скв. и проб	Глубина, м	Материал	П.п.п.	К	Sc, %	
					на исходное сырьё	на прокал. сырьё
08327-2	51-52,5	Боксит глинистый от светло-серого до розовато-красного с редкими бобовинами; состав: гиббсит, каолинит, сидерит	25,84	1,348	0,0035	0,0047
3	52,5-55	Боксит глинистый тёмно-серый с лигнитом и пиритом	35,04	1,539	0,0042	0,0065
4	55-59	Глина серая разных оттенков с бобовинами и фрагментами лигнита; состав: гиббсит, каолинит, пирит	28,37	1,396	0,0032	0,0045
5	59-62	То же	28,39	1,396	0,0036	0,0050
6	62-64	Боксит глинистый розоватый с редкими бобовинами	26,75	1,365	0,0040	0,0055
7	64-64,5	Боксит каменистый мелкобобовый серой окраски с сидеритом и пиритом	32,16	1,474	0,0037	0,0055
8	64,5-68	Глина каолинит-гиббситовая пепельно-серая с редкой органикой	29,50	1,418	0,0029	0,0041
9	68-74	Глина беловато-серая с мелкими выветрелыми бобовинами	25,94	1,350	0,0034	0,0046
10	74-80	То же	26,12	1,354	0,0039	0,0053
11	80-86	«	23,25	1,303	0,0046	0,0060
12	86-92	«	23,06	1,300	0,0037	0,0047
13	92-93	Боксит каменистый бобовый серой окраски	29,95	1,428	0,0052	0,0074
14	93-96	Глина гиббсит-каолинитовая беловато-розовая	20,05	1,251	0,0046	0,0058

Примечание. Данные по содержанию скандия в 10 других скважинах аналогичны вышеприведённым.

озёрно-болотных впадин глинистым материалом, преимущественно каолинитового состава.

За длительную историю своего существования эффузивно-осадочные породы, перекрывшие известняки карбона, подверглись интенсивному выветриванию. Одна часть таких пород (ниже уровня грунтовых вод) дошла в своём изменении до гидрослюдисто-каолинитовой стадии. На приподнятых же участках сформировалась латеритная кора гиббсит-каолинитового состава с гематитом. На границе нижнего и верхнего мела в связи с общим прогибанием региона начался размыв приподнятых участков и переотложение бокситов со всем комплексом сопровождающих их аллитов, сиаллитов и пестроцветных глин.

В новых условиях залегания к этим осадкам добавились лигнитовые глины, как свидетели озёрно-болотной среды. Возраст бокситов, который приводится геологами-разведчиками по данным споро-пыльцевого анализа, отражает лишь время их переотложения. Формировались же они в течение длительного срока, вплоть до последнего размыва в нижнем олигоцене, когда началась трансгрессия чеганского моря.

В покровных отложениях средне-верхнего олигоцена и неогена было много растительных остатков, которые способствовали процессам вторичной минерализации. Образовались шамозит, сидерит, пирит, понизившие качество бокситов. Мощность песчано-глинистых отложений кайнозоя на бокситовых породах достигает 60 м.

Подразделение на горизонты, введённое И.Д.Николаевым, является довольно условным. Впервые об этом написали Н.А.Лисицына и М.В.Пастухова (1963): «Механическое соединение одинаковых пород в разных скважинах и прослеживание горизонтов является ошибкой, хотя и практикуется довольно часто при разведочных работах». Это замечание можно отнести лишь к переотложенным бокситовым породам, тогда как пестроцветные глины и гидрослюдисто-монтмориллонитовые продукты коры выветривания в глубоких впадинах остались в сохранности. В пределах месторождения не зафиксировано случаев залегания бокситов на известняках карбона. Пестроцветные глины можно расматривать как образования зоны литомаржа в классическом латеритном профиле. Такие глины наследуют обломочную структуру исходного вулканогенно-осадочного материала.

Ниже приводим разрез в метрах по скважине 08601, расположенной на 4-м рудном участке бокситового месторождения:

1) 0,0 – 30,0 (бурение без керна) – четвертичные и верхнепалеогеновые песчано-глинистые отложения;
2) 30,0 – 41,8 - глина листоватая оливково-зелёная (средний-верхний палеоген);
3) 41,8 – 54,3 - глина пестроцветная обломочная беловато-серая, сиреневая, бурая (верхний мел);
4) 54,3 – 61,2 - выветрелая эффузивно-осадочная порода – похожа на туфопесчаник-туфоконгломерат; окраска её зеленовато-серая до болотной, структура обломочная (мезозой-нижний карбон);
5) 61,2 – 64,7 - известняк афанитовый с фауной мшанок, окраска от серой до розовой (нижний карбон).

Скважиной 08600, расположенной в 75 м к западу, выветрелая эффузивно-осадочная порода зеленовато-бурой окраски (похожа на туфоконгломерат) встречена в интервале 52,3-77,0 м (известняки нижнего карбона не вскрыты). Высохнув на воздухе, порода рассыпалась на мелкие остроугольные обломки разных цветов – тёмно-зелёные, вишнёво-бурые, голубовато-зелёные, буровато-серые. Видимая рудная минерализация здесь, как и в скважине 08601, представлена мелкими кристаллами галенита.

В табл. 6.2.5 показаны содержания PbO, ZnO и других компонентов – по средним значениям двух полных химических анализов. Низкие содержания серы свидетельствуют о силикатах цинка. Основные минералы этого металла представлены геми-

морфитом (каламином) и соконитом; не исключаем возможности присутствия виллемита – $Zn_2(SiO_4)$, его разновидности троостита – $(Zn,Mn)_2{\cdot}(SiO_4)$, гидроцинкита – $Zn_5(CO_3)_2{\cdot}(OH)_6$ и даже остатков сфалерита, однако их наличие трудно доказать в полиминеральной смеси при слабой раскристаллизации. Не поддаются количественной оценке и глинистые минералы – от хлорита до каолинита. Кроме них имеются также гематит, галенит и карбонаты – сидерит, кальцит, магнезит, родохрозит, церуссит.

Дополнительно укажем, что даже соконит, этот минерал монтмориллонитового ряда с высоким содержанием цинка – $Zn_3Si_4O_{10}{\cdot}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, изучен недостаточно. Приводимые в литературе данные (табл. 6.2.6) не отвечают чистому минералу – количество примесей составляет 15-30%. По этой причине нет и надёжных рентгенограмм. Наша расшифровка соконита (табл. 6.2.7) по основным линиям его ближе всего совпадает с данными справочника под редакцией Е.И.Семёнова (Минералогические таблицы, 1981).

В табл. 6.2.8 приводим пересчёт химических анализов на гемиморфит и соконит. Этот пересчёт является условным, так как минералы чаще всего находятся вместе, о чём свидетельствует и величина отношения ZnO/SiO_2. Как видно из простейших расчётов, в гемиморфите она равна 2,709; в соконите – 1,016; в смеси этих минералов 1:1 – 1,648:

Компоненты	Гемиморфит $2ZnO{\cdot}SiO_2{\cdot}H_2O$	Соконит $3ZnO{\cdot}4SiO_2{\cdot}5H_2O$
ZnO	67,58	48,59
SiO_2	24,95	47,83
H_2O	7,47	3,58
Сумма	100,00	100,00
ZnO/SiO_2	2,709	1,016

Известно, что основное количество цинка в земной коре рассеяно в горных породах. В сульфидных рудах находится лишь малая часть этого металла. В кислых условиях цинк обладает высокой подвижностью, а в щелочных – осаждается и накапливается. В почвах и корах выветривания носителями его являются преимущественно карбонаты и силикаты. Минералы этих классов плохо флотируются, однако очень легко вскрываются кислотами. Понятен интерес технологов к таким рудам. Они могут быть переработаны относительно дешёвыми методами подземного, кучного и чанового выщелачивания. В этом плане руда выявленного нами месторождения, названного Лавковским, заслуживает серъёзного изучения. Уникальность объекта заключается в чрезвычайно высоких (до 50%) содержаниях оксида цинка и лёгкой вскрываемости руды в кислых растворах.

Технологические исследования были проведены на трёх малых лабораторных пробах - №№ 17, 25 и 28, с содержанием оксида цинка в них 49,36%, 37,65% и 25,72% соответственно. Ситовый анализ проб показал, что после саморассыпания они содержат больше 50% фракции меньше 1,0 мм; шламовая часть (-0,16 мм) составляет до 20% от всей массы. Распределение цинка по фракциям от +1,0 до +0,16 мм весьма равномерное; во фракции –0,16 мм содержание ZnO падает на 2-4% от исходного за счёт увеличения алюмосиликатных глинистых частиц.

Нами выбран вариант агитационного (чанового) выщелачивания, позволяющий быстро вести процесс и получать богатые растворы. Обработку руды серной кислотой с концентрацией 1 моль/л при соотношении Ж:Т – 100:1 проводили в термостатированном стакане при активном перемешивании. Влияние температуры и времени обработки руды (проба 17) на извлечение цинка в раствор показано на рис. 6.2.4. Минералы цинка легко разлагаются; большая часть металла извлекается в раствор уже на первых минутах. Повышение температуры существенно ускоряет течение процесса.

Таблица 6.2.5

Содержания свинца, цинка и петрогенных компонентов в пестроцветных глинах и выветрелых туфах Лавкоровского месторождения, вес. %

Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	$Fe_2O_3^{o.}$	PbO	ZnO	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	П.п.п.	CO_2	S
Скважина 08601													
41,8-43,0	39,45	1,12	30,82	6,15	1,57	1,89	1,68	0,40	0,19	0,78	15,48	2,05	2,10
43,0-45,0	32,75	1,18	27,98	9,05	5,66	1,78	1,82	0,60	0,34	1,93	16,31	3,32	1,19
45,0-45,4	19,20	0,57	16,35	27,20	2,72	2,51	3,23	1,40	1,56	0,88	23,86	17,87	0,71
45,4-46,6	31,70	1,16	27,43	10,70	4,70	2,27	0,91	0,55	0,53	1,55	18,03	3,15	2,80
46,6-48,6	30,25	1,04	25,61	17,50	3,10	1,67	1,26	0,40	0,28	0,98	17,56	7,74	0,69
48,6-50,6	24,80	0,91	21,15	25,10	6,08	1,90	0,84	0,45	0,37	1,43	16,55	5,86	1,04
50,6-52,6	25,75	1,06	22,67	23,40	4,62	1,89	0,77	0,50	0,62	1,26	17,41	6,68	1,42
52,6-54,3	25,15	0,97	21,76	25,45	3,75	1,76	1,26	0,80	0,83	0,91	17,18	7,54	0,46
54,3-55,9	28,50	0,86	21,95	17,45	3,62	7,96	0,84	0,90	2,03	0,97	14,71	4,32	0,07
55,9-57,9	16,30	0,32	7,40	22,40	3,04	18,92	3,19	1,20	6,10	0,56	20,50	16,23	0,10
57,9-59,9	26,65	0,58	14,75	11,90	2,11	26,24	1,26	1,05	2,21	0,51	12,17	2,83	0,15
59,9-61,2	20,05	0,26	7,20	13,55	2,81	30,23	2,25	1,10	5,20	0,46	16,62	10,33	0,11
Скважина 08600													
46,4-48,4	38,35	1,30	31,65	7,10	1,46	1,88	0,84	0,50	0,16	0,73	15,83	4,05	0,89
48,4-50,4	39,05	1,18	32,68	5,75	1,08	1,37	1,40	0,50	0,26	0,48	16,09	4,42	0,36
50,4-52,3	32,85	0,83	24,78	15,35	1,35	3,97	1,54	0,60	0,55	0,49	17,61	8,93	0,14
52,3-54,4	29,10	0,19	2,12	2,90	0,43	46,23	2,95	0,80	0,79	0,16	13,94	8,56	0,31
54,4-56,4	27,50	0,14	2,84	3,20	0,58	49,36	2,16	0,50	0,60	0,16	12,67	5,53	0,16
56,4-58,4	27,05	0,10	2,45	1,85	0,46	54,59	1,68	0,55	0,53	0,18	10,38	3,68	0,06

Продолжение таблицы 6.2.5.

Глубина, м	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	PbO	ZnO	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	П.п.п.	CO_2	S
58,4-60,4	27,40	0,21	4,82	2,10	0,37	46,23	4,07	0,40	0,68	0,13	13,54	5,78	0,09
60,4-62,4	33,45	0,24	6,18	3,20	0,41	40,32	2,53	0,50	0,62	0,16	12,01	5,49	0,17
62,4-64,4	32,40	0,34	8,65	3,10	0,24	37,65	1,26	0,80	1,05	0,09	13,92	6,47	0,12
64,4-66,4	35,30	0,38	9,83	3,90	0,38	33,20	1,97	0,50	1,09	0,11	12,74	3,85	0,08
66,4-68,4	32,45	0,46	10,80	3,25	0,29	37,96	1,63	0,20	0,65	0,10	10,82	2,25	0,10
68,4-70,4	33,70	0,49	11,75	3,40	0,34	35,62	1,26	0,30	0,46	0,11	11,23	2,13	0,16
70,4-72,4	33,20	0,32	8,76	3,10	0,32	37,65	1,54	0,75	0,98	0,09	13,15	6,08	0,06
72,4-74,0	32,25	0,22	6,37	2,20	0,94	27,19	12,36	0,10	1,10	0,17	15,98	10,20	0,06
74,0-75,5	34,63	0,56	14,66	4,10	0,29	32,32	0,98	0,40	0,25	0,11	11,22	1,37	0,14
75,5-77,0	28,45	0,46	11,70	4,75	0,70	25,72	9,10	0,20	0,92	0,21	17,51	7,30	0,50

Таблица 6.2.6

Соконит из разных месторождений (Чухров, 1955)

Компо-ненты	1				2				3			
	а	б	в	г	а	б	в	г	а	б	в	г
ZnO	35,74	40,10	35,66	40,01	34,88	37,98	34,88	37,98	39,33	44,05	34,13	38,22
SiO_2	35,10	39,38	35,10	39,38	38,16	41,56	34,33	37,38	33,59	37,62	33,59	37,62
H_2O	16,97	6,96	13,15	2,95	15,80	8,19	12,86	2,80	17,66	7,82	12,58	2,82
Сумма	87,81	86,44	83,91	82,34	88,84	87,73	82,07	78,16	90,58	89,49	80,30	78,66
ZnO/ SiO_2	1,018	1,018	1,016	1,016	0,914	0,914	1,016	1,016	1,171	1,171	1,016	1,016
Остаток ZnO			0,08	0,09			-	-			5,20	5,83
-«- SiO_2			-	-			3,83	4,18			-	-
-«- H_2O			3,82	4,01			2,94	5,39			5,08	5,00

Продолжение таблицы 6.2.6.

Компо-ненты	4				5				6			
	а	б	в	г	а	б	в	г	а	б	В	г
ZnO	36,73	40,74	33,93	37,63	33,70	38,03	33,70	38,03	28,19	30,91	28,19	30,91
SiO_2	33,40	37,04	33,40	37,04	35,95	40,57	33,17	37,43	37,10	40,68	27,75	30,42
H_2O	16,92	7,92	12,51	2,77	18,58	8,17	12,43	2,80	17,72	9,76	10,39	2,28
Сумма	87,05	85,70	79,84	77,44	88,23	86,77	79,30	78,26	83,01	81,35	66,33	63,61
ZnO/ SiO_2	1,100	1,100	1,016	1,016	0,937	0,937	1,016	1,016	0,760	0,760	1,016	1,016
Остаток ZnO			2,80	3,11			-	-			-	-
-«- SiO_2			-	-			2,78	3,14			9,35	10,26
-«- H_2O			4,41	5,15			6,15	5,37			7,33	7,48

Примечание: Образцы 1, 2 - из СССР; 3, 4 - из Кун-Холлоу (Арканзас); 5 - из Нью-Дисковери (Колорадо); 6 - из Янки-Дудль (Колорадо); а - с учётом всего количества H_2O; б - без H_2O; в - в пересчёте на $3ZnO{\cdot}4\ SiO_2{\cdot}5\ H_2O$; г - в пересчёте на $3ZnO{\cdot}4\ SiO_2{\cdot}\ H_2O$.

Таблица 6.2.7

Минералогический состав пробы № 08600-27
по данным рентгеновского анализа

2Θ	d, Å	I		Минерал
		имп/сек	%	
6,10	14,477	3411	99	Соконит
12,20	7,249	1771	51	«
12,40	7,132	2039	59	Каолинит
19,35	4,583	497	14	Соконит
20,15	4,403	465	13	Каолинит
24,90	3,573	1281	37	«
29,60	3,015	410	12	Кальцит, магнезит
32,20	2,778	394	11	Сидерит
33,60	2,665	696	20	Соконит
36,00	2,493	768	22	Каолинит
37,60	2,390	587	17	«
38,50	2,336	566	16	«
39,30	2,291	505	15	«
60,05	1,539	751	22	Соконит
62,30	1,489	344	10	Каолинит

Таблица 6.2.8

Пересчёт химических анализов на гемиморфит и соконит* в пробах из Лавкоровского месторождения

Компоненты	№№ проб (скв. 08601 и 08600)							
	10	11	12	16	17	18	19	20
ZnO	18,92	26,24	30,23	46,23	49,36	54,59	46,23	40,32
SiO_2	6,98	25,83	11,16	17,07	18,22	20,15	17,07	14,88
H_2O	2,09	1,93	3,34	5,11	5,46	6,03	5,11	4,46
Сумма	27,99	54,00	44,73	68,41	73,04	80,77	68,41	59,66
ZnO/SiO_2	1,16	0,98	1,51	1,59	1,79	2,02	1,69	1,21
Минерал	Г	С	Г	Г	Г	Г	Г	Г

Компоненты	№№ проб (скв. 08601 и 08600)							
	21	22	23	24	25	26	27	28
ZnO	37,65	33,20	37,96	35,62	37,65	27,19	32,32	25,72
SiO_2	13,90	32,67	14,01	13,15	13,90	26,76	31,81	25,31
H_2O	4,16	2,45	4,20	3,94	4,16	2,00	2,38	1,98
Сумма	55,71	68,32	56,17	52,71	55,71	55,95	66,51	52,92
ZnO/SiO_2	1,16	0,94	1,17	1,06	1,13	0,84	0,93	0,90
Минерал	Г	С	Г	Г	Г	С	С	С

* В наших пробах не определялась вода, поэтому пересчёт выполнен на формулу $Zn_3Si_4O_{10}(OH)_2$; к сокониту (С) отнесены пробы с отношением ZnO/SiO_2 <1,0; к гемиморфиту (Г) - > 1,0.

Замедление растворения связано, вероятно, с образованием на поверхности минералов плёнки гидратированного оксида кремния, создающей дополнительное диффузионное сопротивление. Именно диффузия лимитирует процесс, а не химическая реакция взаимодействия исходного материала с кислотой

Влияние концентрации серной кислоты на извлечение цинка из руды (та же проба № 17) оценивали при Ж:Т-100:1 и времени выщелачивания 1 час. Как видно из рис. 6.2.5, извлечение цинка резко уменьшается при использовании разбавленных (менее 0,1 моль/л) растворов кислоты, что и наблюдается в вариантах подземного и кучного выщелачивания (Кунаев и др., 1986). При агитационном выщелачивании целесообразно обрабатывать руду более крепкими (1-2 моль/л) растворами серной кислоты при повышенных температурах.

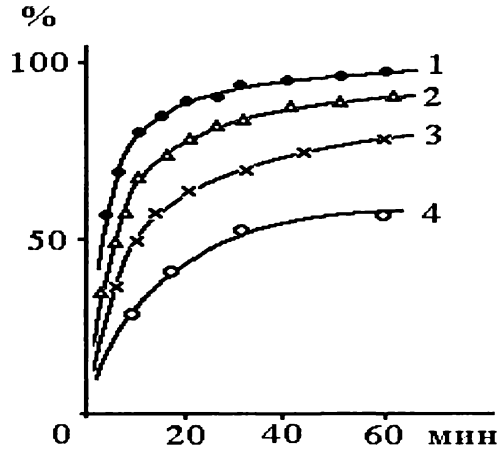


Рис. 6.2.4. Зависимость степени извлечения цинка в раствор (1 моль/л H_2SO_4) от времени выщелачивания при 100 (1), 80 (2), 50 (3) и 23°С (4).

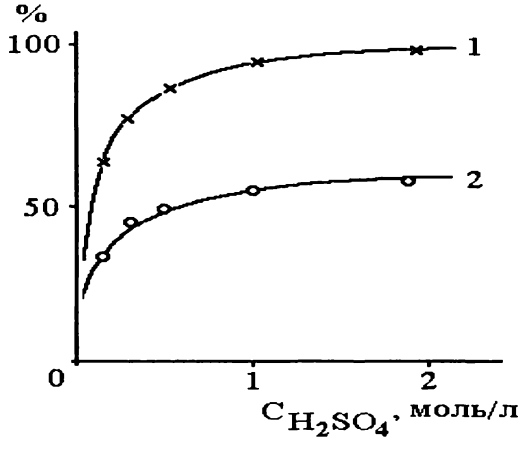


Рис. 6.2.5. Зависимость степени извлечения цинка в раствор от концентрации серной кислоты при 100° (1) и 23°С (2).

В отдельной серии опытов при обработке руды 1М раствором кислоты при 100°С в течении 1 часа было показано, что извлечение цинка больше 90% достигается

при Ж:Т-100:1. При меньших соотношениях – 50:1 и 25:1- оно составляет 87 и 75%, а при Ж:Т-10:1 падает до 40% и связано с вязкостью пульпы.

Проверка технологии была произведена на 33 пробах руды данного типа (4-54,6% ZnO). В выбранных условиях (10% H_2SO_4, Ж:Т-100:1, 100°С, 1 час) извлечение цинка составляет 98-100%; в пробах с ZnO меньше 10% извлечение опускается до 85%.

В целях более рационального использования кислоты и накопления цинка в растворе нами проверен вариант полупротивоточного выщелачивания. В одну и ту же порцию кислоты (1 моль/л) добавляли новые навески руды. Каждую порцию выщелачивания осуществляли при 100°С в течении 1 часа. Результаты двух серий опытов приведены в табл. 6.2.9. При соотношении Ж:Т-10:1 процент извлечения на начальных ступенях довольно высокий, однако концентрация цинка в конечном растворе низкая (16 г/л). При Ж:Т-25:1 процент извлечения падает, но в этом случае после 6 ступеней выщелачивания получен раствор с 58 г/л цинка. При полном противотоке могут быть получены, очевидно, ещё более богатые растворы.

Таблица 6.2.9

Результаты полупротивоточного выщелачивания цинка из руды Лавкоровского месторождения, %

Ж:Т	Ступень					
	1	2	3	4	5	6
100:1	92,7	90,9	78,5	51,3	47,3	43,8
25:1	75,3	73,0	60,3	40,9	34,4	12,1

Безвозвратные потери серной кислоты на выщелачивание составили в обоих случаях около 1,5 кг на 1 кг ZnO. Это значительно меньше, чем в вариантах подземного выщелачивания. Отметим также, что полученные растворы гидролитической очистки от железа, алюминия и других примесей могут быть использованы для электролитического выделения металлического цинка. Серная кислота будет регенерироваться и суммарный расход её сократится.

Руда Лавкоровского месторождения является весьма благоприятной для переработки. Предлагаемая технология выщелачивания проста, экономична, малореагентна. Металлический цинк можно получать за небольшое число операций, хорошо отработанных промышленностью.

Малая глубина залегания богатых цинковых руд, простая технология их кислотного выщелачивания, наличие в районе действующих карьеров и железной дороги позволяют надеяться, что добычу и переработку сырья можно организовывать без больших затрат. С геологической же точки зрения необходимо тщательно изучить эффузивные породы района как в полосе бокситового месторождения, так и за его пределами. Наши данные показывают широкое развитие цинковой минерализации в подстилающих бокситы породах на протяжении многих километров. Не исключено, что в благоприятных условиях могли сохраниться и первичные сульфидные руды.

Последовательное возрастание содержаний цинка от кровли бокситоносных отложений до контакта с известняками подошвы свидетельствует в пользу латеритно-осадочной гипотезы. Что же касается глин с органикой, которые в этом месторождении, как и в соседних, не обогащены скандием, то причины в следующем. Сами органические остатки в виде травянистой или древесной растительности не концентрируют в себе скандий. Влияние на его миграцию оказывают лишь гуминовые и фульвовые кислоты, которые извлекают из бокситов скандий, образуя сложные органоминеральные комплексы. Это происходит, по нашему мнению, после значительного выноса из бокситов железа, как это было в районе Амангельдинской группы месторождений, и когда органические кислоты в значительной мере начинают растворять гиббсит. Одновременно или даже раньше этого из бокситового материала извлекается скандий. Таким образом, воздействие почвенных кислот должно быть и продолжитель-

ным и сильным, а именно этого и не было в районе бокситовых месторождений Северного Казахстана.

Если органогенные глины Аркалыкского и других месторождений бокситов, находящихся в округе, были переотложены и оказались внизу бокситорудной толщи, то в месторождениях Северного Казахстана ничего подобного нет. Воздействие болотной органики, о которой мы писали выше, оказалось достаточным лишь для перевода гематита в сидерит и образования пирита-марказита, но было слабым для образования подвижных комплексов с алюминием и скандием. Сотрудники ВНИГРИ установили, что в бокситовых породах из месторождений Западного Тургая очень мало гумусовых кислот. Серые, тёмно-серые и даже чёрные глины состоят из каолинитового материала с рассеянной или древесной органикой, в ряде мест перемешанного с бокситами, смытыми с возвышенных участков латеритного профиля. Воздействие органики на такие бокситы было исключительно слабым.

С учётом многочисленных анализов среднее содержание скандия в бокситах (471 проба) равно 39,1 г/т, в глинах (250 проб) – 29,4 г/т и корах выветривания (3 пробы) – 24,3 г/т. Совпадения величин отношения скандия к алюминию в перечисленных продуктах говорит за то, что в генетическом ряду разделения компонентов не происходило. Они накапливались параллельно. Такой же вывод справедлив для железа, титана, циркония, галлия и некоторых других редких металлов.

Анализ бокситового сырья на иттрий (20 проб) показал, что содержание этого металла меньше 50 г/т. Данные получены из ВНИИХТа. В бокситовых породах Белинского, Аятского и Таунсорского месторождений содержания скандия такие же, как и в аналогичных образованиях Краснооктябрьского месторождения. Совпадение результатов говорит за то, что и материнские породы, и условия образования бокситов, и их химизм являются близкими для всех месторождений Западного Тургая.

Для геохимического сравнения с бокситами России и Казахстана приведем свои данные по бокситам Венгрии. Ценность материала в том, что в пределах небольшого региона бокситы несут в себе всю гамму глиноземных минералов и сильно различаются по качеству. Пробы из коллекции Геологического института этой страны были проанализированы на основные и шесть редких элементов в разных лабораториях СССР – табл. 6.2.10, 6.2.11.

Содержание галлия – на уровне бокситов ЮУБРа. В семи пробах из десяти галлий-алюминиевое отношение около 2,2, т.е. достаточно высокое. В двух пробах из Ганта оно на уровне 1,35 и, возможно, указывает на присутствие «хемогенного» гиббсита. В боксите из Сеца оно, напротив, в два раза выше – 2,76. Такие изменения отражают геохимическую самостоятельность элементов и зависимость их содержаний в бокситах от содержаний в исходных материнских породах. Говорить о приуроченности галлия к определенному типу боксита вряд ли возможно. В кристаллической решетке каолинита, наследующего первичные магматогенные минералы, галлий, вероятно, замещает алюминий (Лавренчук, 1977). С диаспором же, бемитом и гиббситом галлий ассоциирует в форме собственного моногидроксида – парагенетическая связь. Этой же форме связи обязаны своим присутствием в бокситах и многие другие элементы.

В тех бокситах, где мало силикатных минералов, мало и лития. Как и в случае с галлием, можно говорить о том, что он покидает кристаллическую решетку минерала-хозяина с началом образования гидроксидов алюминия, когда связь Si-Al разрывается. В сиаллитах и аллитах из месторождений Надьхаршань и Нирад лития исключительно много – 430-550 г/т (в пересчете на металл). Такие содержания могут указывать на присутствие в районах месторождений слюдистых и других пород, явно обогащенных литием. В низкокачественном боксите из Нежи лития 610 г/т, что подкрепляет нашу мысль о зараженности большого района литием. На этом примере хорошо видно, что литий не следует в «компании» с натрием и калием при выветривании минералов, а прочно удерживается в структуре последних.

Таблица 6.2.10

Основные элементы в бокситах Венгрии, вес. %

№№ проб	Место-рождение	Материал	SiO_2	TiO_2(Ti)	Al_2O_3(Al)	$Fe_2O_3^{o.}$	P_2O_5	MgO	CaO	П.п.п.
В-8	Надьхар-шань	Боксит бёмитовый розовато-серый с тёмно-бурыми обломками	4,98	3,20(1,92)	58,76(31,08)	18,68	0,16	0,70	0,41	13,41
В-10	«	Аллит каолинит-бёмитовый светло-розовый	26,60	2,62(1,57)	49,06(25,95)	6,00	0,13	1,07	0,47	13,52
В-1	«	Сиаллит светло-розовый	38,72	2,25(1,35)	36,89(19,51)	7,05	0,09	0,72	0,51	13,47
В-3	Нежа	Боксит диаспоровый бурый с многочисленными жёлтыми «глазками»	3,86	2,40(1,44)	59,50(31,48)	18,87	0,06	1,00	0,10	13,71
В-6	«	Боксит каолинит-диаспоровый тёмно-коричневый	16,22	2,10(1,26)	48,39(25,60)	19,72	0,06	0,52	0,10	12,45
В-4	Гант	Боксит тонкообломочный бёмитовый с примесью гиббсита желтовато-розовый	1,40	3,45(2,07)	62,38(33,00)	16,56	0,61	0,14	0,35	15,07
В-9	«	Боксит бёмит-гиббситовый бурый маркий	1,14	3,20(1,92)	49,90(26,40)	25,60	0,47	0,15	0,46	18,32
В-5	Сец	Боксит гиббситовый бурый маркий	3,22	2,50(1,50)	43,07(22,78)	27,07	0,06	0,10	0,20	24,09
В-7	Халимба	Боксит бёмитовый коричневый, близкий к яшмовидному	4,74	3,10(1,86)	56,63(29,96)	21,80	0,24	0,13	0,64	12,75
В-2	Нирад	Аллит желтовато-розовый с примесью бёмита	32,38	3,50(2,10)	41,21(21,80)	5,99	0,05	0,10	0,26	5,90

Таблица 6.2.11

Редкие элементы в бокситах Венгрии, вес.%

№№ проб	Li	Be	Sc	Ga	Zr	V	Cr	$\frac{Ga \cdot 10^4}{Al}$	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$
B-8	0,0035	0,0012	0,0071	0,0068	0,052	0,027	0,022	2,19	3,70	2,28
B-10	0,0430	0,0008	0,0055	0,0059	0,046	0,036	0,012	2,27	3,50	2,12
B-1	0,0548	0,0004	0,0048	0,0044	0,037	0,025	0,010	2,26	3,56	2,46
B-3	0,0033	0,0005	0,0115	0,0070	0,041	0,029	0,038	2,22	7,99	3,65
B-6	0,0613	0,0006	0,0060	0,0057	0,034	0,030	0,033	2,23	4,76	2,34
B-4	0,0016	0,0004	0,0065	0,0045	0,052	0,044	0,036	1,36	3,14	1,97
B-9	0,0009	0,0016	0,0062	0,0035	0,049	0,068	0,033	1,33	3,23	2,35
B-5	0,0020	0,0002	0,0051	0,0063	0,038	0,120	0,026	2,77	3,40	2,24
B-7	0,0036	0,0005	0,0062	0,0066	0,051	0,078	0,037	2,20	3,33	2,07
B-2	0,0483	0,0002	0,0051	0,0045	0,056	0,074	0,052	2,06	2,43	2,34

Скандий, титан и цирконий – три геохимических партнера. По содержанию этих элементов, а также ванадия и хрома, можно сказать, что породы субстрата отвечают среднему ряду. Отдельные скачки указывают на неравномерное распределение их минералов-носителей. Для титана и циркония преобладают, как правило, анатаз (в меньшей мере рутил и ильменит) и циркон. Для скандия, очевидно, более характерен собственный гидроксид типа бемита (γ-ScOOH), хотя в примеси могут быть и его первичные минералы. Цифра 0,0115% Sc в диаспоровом боксите из Нежи подтверждена двумя методами – спектральным и нейтронно-активационным. Возможно, богато скандием это месторождение в целом, а не только изученные нами образцы. В любом случае бокситы Венгрии, как и бокситы Урала, представляют потенциальный интерес для извлечения скандия. В шламах после выщелачивания глиноземных минералов будет около 120-150 г/т скандия.

Ванадий в бокситах также относится к промышленно интересным элементам. На некоторых заводах его даже получают в небольших количествах. Заметим только, что основная часть ванадия переходит в красный шлам, с коэффициентом концентрации по сравнению с бокситами около двух. Содержание бериллия, последнего из включенных в обзор элементов, низкое – около – 5 г/т; в двух пробах найдено 12 и 16 г/т. Такие же колебания отмечаются и в бокситах Урала.

В заключение подчеркнем специфику бокситов Ганта по фосфору. Обычно он входит в апатит, франколит, крандаллит. Из других минералов, обнаруженных в бокситах Венгрии и представляющих интерес в качестве носителей малых элементов, Д.Бардошши (1981) называет магнетит (Ga, V, Cr), хромит, литиофорит, берилл, турмалин (Li, V, Cr), мусковит (Li, Be, Ga, V, Cr).

7. СОСТОЯНИЕ ИОНОВ СКАНДИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

7.1. Скандий в кислых растворах

Скандий в разбавленных (до 0,3 М) растворах HCl находится в виде аква- и гидроксоформ, данные о его состоянии в концентрированных растворах противоречивы. С одной стороны, в спектрах комбинационного рассеивания растворов вплоть до концентрации HCl 6 М наблюдается интенсивная полоса поглощения, относимая к связи Sc-O в октаэдрическом ионе $Sc(H_2O)_6^{3+}$ (Melcon a.o., 1977), т.е. даже при таких высоких концентрациях сохраняются аквакомплексы. С другой стороны, электрофоретические данные показывают (Smirous a.o., 1971), что уже при концентрации хлорид-иона 1 М весь скандий находится в виде $ScCl_2^+$. На основании изучения спектров ЯМР найдено (Самоделов, 1964), что при концентрации соляной кислоты в растворе менее 2 М скандий находится в форме Sc^{3+} или $ScOH^{2+}$, при 2-8 М - в форме $ScCl^{2+}$ или $ScCl_2^+$, и при 8-12 М - в форме $ScCl_4^-$. По данным Самоделова, сорбция скандия анионообменными смолами начинается из растворов с концентрацией 4-5 М HCl, и при концентрации кислоты 10 М сорбируется 50% скандия. По другим данным (Краус и др., 1958), вплоть до 12 М HCl анионообменная сорбция (и экстракция триоктиламином) скандия практически отсутствует.

Общие константы устойчивости хлоридных комплексов скандия приведены в работе Б.Г.Коршунова и др. (1987); они невелики и по разным данным колеблются: lgβ для $ScCl^{2+}$ от -0,80 (ионный обмен) до 1,59 (спектрофотометрия), для $ScCl_2^+$ от -0,84 (ионный обмен) до 2,11 (потенциометрия), для $ScCl_4^-$ от -1,88 (ионный обмен) до -0,37 (экстракция). Из главных элементов-примесей только железо и торий имеют близкие константы устойчивости, lgβ для $FeCl^{2+}$, $ThCl^{3+}$ не превышают 1.

Нитрат-ионы, как кислородсодержащие лиганды, немного лучше взаимодействуют со скандием, чем хлорид-ионы. При этом координация аниона осуществляется по типу монодентатного (в сильнокислых средах) или бидентатного (в слабокислых средах) лиганда (Комиссарова и др., 1984). Состав комплексов зависит от концентрации лигандов: при $[NO_3^-] < 1$ М образуются внешнесферные комплексы с малым лигандным числом (n = 1-2), а в насыщенных растворах - внутрисферные комплексы, где n возрастает.

Скандий почти не координирует в разбавленных (< 0,05 М) нитратных растворах. Существование непрочных внешнесферных комплексов типа $[Sc(H_2O)_n](NO_3)_m^{3-m}$ при малых (10^{-3} - 10^{-6} М) концентрациях скандия было установлено только при значительном избытке (1 М) нитрат-ионов (Самоделов, 1964). Увеличение концентрации скандия до 0,1 М и соотношения NO_3^- : $Sc^{3+} > 2$ вызывает постепенное замещение воды во внутренней сфере иона металла на нитрат-ионы. Полученные разными методами константы устойчивости также невелики: для $ScNO_3^{2+}$ lgβ от 0,079 (экстракция) до 0,55 (ионный обмен), для $Sc(NO_3)_2^+$ lgβ от -0,80 (экстракция) до 0,079 (ионный обмен). Основные элементы-примеси также слабо координируют в нитратных растворах.

Сульфат-ион является более сильным комплексообразователем по сравнению с хлорид- и нитрат-ионами для большинства поливалентных ионов металлов. Это связано с увеличением заряда иона и хелатным эффектом. Для сульфатных растворов скандия характерно образование относительно прочных катионных и анионных комплексов. Считается, что при растворении сульфата скандия в воде происходит процесс автокомплексообразования по схеме:

$$Sc_2(SO_4)_3 \Leftrightarrow [Sc(SO_4)]^+ + [Sc(SO_4)_2]^- \Leftrightarrow Sc^{3+} + [Sc(SO_4)_3]^{3-}$$

Основными формами существования скандия в растворе даже при небольшом избытке лиганда являются комплексы анионного типа $[Sc(SO_4)_2]^-$ и $[Sc(SO_4)_3]^{3-}$ (Коршунов и др., 1987). С повышением концентрации сульфат-ионов в водном растворе анионные формы скандия становятся доминирующими. Тем не менее катионные ком-

плексы скандия обнаруживаются при концентрации кислоты до 1-4 М. Аниониты сорбируют скандий из растворов с концентрацией кислоты менее 0,25 М, что связано с конкурирующей ролью гидросульфат-ионов.

О сильном комплексообразовании скандия с сульфат-ионами свидетельствуют данные ЯМР ^{45}Sc (Melcon a.o., 1977). При изучении спектров комбинационного рассеяния растворов сульфата скандия установлена возможность образования димерных комплексных соединений типа $[Sc_2(SO_4)_n]^{(6-2n)+}$. При увеличении кислотности значение n меняется от 3 до 6. В зависимости от pH среды и концентрации компонентов могут существовать комплексы, в которых сульфогруппы координированы как моно- и бидентатные лиганды или выполняют роль мостиковых элементов. Эти данные, а также термодинамические характеристики процесса комплексообразования скандия с сульфат-ионами подтверждают факт ступенчатого вытеснения молекул воды из аквакомплекса скандия сульфатными группами.

Благодаря комплексообразованию, в сульфатных средах наблюдается смещение области адсорбции и псевдоколлоидных свойств микроколичеств скандия по направлению к высшим pH. Например, при концентрации сульфат-иона до 10^{-3} М проявление скандием псевдоколлоидных свойств начинается с pH > 4,0, а при концентрации 1 М - с pH > 6,0, причём по данным электромиграции скандий в интервале pH 1,6 - 6,0 в этих условиях находится в виде отрицательно заряженных форм. На основании этих данных Ю.П.Давыдов и Г.И.Глазачева (1979, 1980) допускают образование наряду с сульфатными и смешанного комплекса $[Sc(OH)_n(SO_4)_m]^{(+3-n-2m)}$.

Найденные разными методами константы устойчивости комплексов скандия сильно различаются. Даже одним (ионообменным) методом для $ScSO_4^+$ получены величины $lg\beta$ = 1,66-2,59, для $Sc(SO_4)_2^-$ $lg\beta$ = 3,04-3,96, для $Sc(SO_4)_3^{3-}$ $lg\beta$ = 4,0 (Коршунов и др., 1987).

Железо и алюминий в сульфатной среде также образуют катионные и анионные комплексы с близкими константами устойчивости: для $AlSO_4^+$ $lg\beta$ = 3,2, для $Al(SO_4)_2^-$ $lg\beta$ = 5,1, для $FeSO_4^+$ $lg\beta$ = 4,04, для $Fe(SO_4)_2^-$ $lg\beta$ = 5,38.

Наши расчеты по приведенным данным показывают, что в речной и слабозасоленной подземной воде скандий не связан с сульфат-ионом. В морской или сильнозасоленной воде, в промышленных сульфатных растворах этот элемент существует, как правило, в виде катионных и анионных комплексов $ScSO_4^+$, $Sc(SO_4)_2^-$, $Sc(SO_4)_3^{3-}$ (рис. 7.1.1).

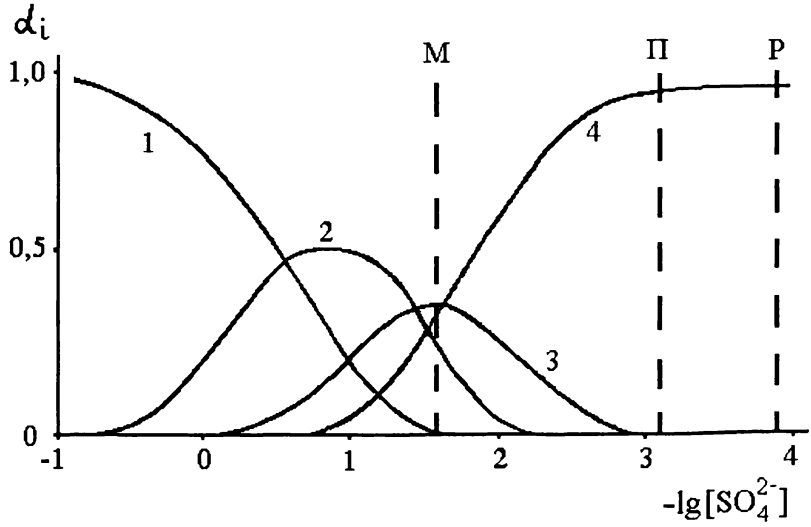


Рис. 7.1.1. Расчёт мольных долей $Sc(SO_4)_3^{3-}$ (1), $Sc(SO_4)_2^-$ (2), $ScSO_4^+$ (3) и Sc^{3+} (4) в зависимости от концентрации сульфат-ионов. Пунктиры – кларковые содержания SO_4^{2-} в морской (М), подземной (П) и речной (Р) воде.

7.2. Поведение солей скандия

Соли скандия в растворах легко гидролизуются. Образование гидроксокомплексов рассматривают как результат взаимодействия иона металла с молекулами воды гидратной оболочки. В достаточно сильных полях высокозарядных частиц вода ступенчато ионизирует по схеме:

$$Me(H_2O)_m^{+n} \Leftrightarrow Me(H_2O)_{m-x}(OH)_x^{+n-x} + xH^+$$

В присутствии гидроксильных ионов или других акцепторов протонов этот процесс облегчается. По данным эксперимента обычно рассчитывают концентрационные константы этого равновесия (константы ступенчатого гидролиза):

$$K_{xr}=[Me(H_2O)_{m-x}(OH)^{+n-x}]\cdot[H^+]^x / [Me(H_2O)_m^{+n}]$$

Значение K_{xr} определяет лёгкость образования тех или иных гидратированных форм ионов в водном растворе при различных pH. По увеличению отрицательного логарифма константы pK_{1r} ионы располагаются в ряд:

$$Zr^{4+}<Ti^{4+}<Fe^{3+}<Th^{4+}<Sc^{3+}<Al^{3+}<Fe^{2+}<Y^{3+}<La^{3+}<Mg^{2+}.$$

Эти величины хорошо коррелируют со значениями pH осаждения гидроксидов указанных элементов (Аксельруд, Фиалков, 1950; Доброхотов, 1954; Бурков и др., 1968, 1971; Алямовская и др., 1988). В указанном ряду ослабляется ионный потенциал и кислотность ионов, соответственно, уменьшается их склонность к гидролизу. Например, в отличие от других членов ряда, цирконий и титан при гидролизе образуют не гидроксиды, а гидратированные оксиды; в сильнощелочной среде только скандий, алюминий и иттрий образуют анионные комплексы $[Me(OH)_6]^{3-}$; слабее всех гидролизуются лантан и магний.

Большинство исследований по гидролизу скандия проведены с относительно концентрированными растворами (>0,001 М), в которых ионные взаимодействия сопровождаются заметной полимеризацией гидроксидов (многоядерный гидролиз), а в некоторых случаях - и комплексообразованием. В связи с этим отмечается, что pH осаждения скандия зависит от концентрации ионов, типа аниона, наличия ионов-соосадителей и т.д.

В ряде работ указано, что осадки начинают выпадать ранее достижения соотношения $[OH^-]:[Sc^{3+}]=3$. Так, осаждение из перхлоратных растворов происходит при $[OH^-]:[Sc^{3+}] = 2{,}6\text{-}3{,}0$, из хлоридных и нитратных - при ещё меньшей величине, а из сульфатных - уже при соотношении $[OH^-]:[Sc^{3+}] = 2$ (Рябчиков, Рябухин, 1966). Сообщается (Крумхольц, 1970; Назаренко и др., 1979), что при действии щелочей на растворы солей скандия на начальном этапе образуются основные соли типа $Sc_2(OH)_5X$, где $X = ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, 0{,}5SO_4^{2-}$ и т.д., медленно переходящие в рентгеноаморфные гидроксиды лишь в избытке щелочи (Миронов, Малькевич, 1970 и другие). Состав осадка, полученного действием аммиака, отвечает формуле $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$, а при действии NaOH - $Na_3Sc(OH)_6 \cdot 2H_2O$; в случае $NaHCO_3$, Na_2CO_3 или Na_2CO_3+NaOH в твёрдой фазе образуются основные карбонаты скандия переменного состава.

В связи с этим вызывают сомнение расчёты произведений активности (произведений растворимости), основанные на величинах pH начала выпадения осадка, состав которого принимается как $Me(OH)_3$, без учёта образования основных солей. Отмечено, что величины произведений растворимости для свежеобразованных осадков неизменно более высокие, чем для осадков постаревших (Лурье, 1989; Вассерман, 1980), это вносит свои неточности.

В отличие от РЗЭ, скандий более склонен к образованию устойчивых в растворе катионных гидроксокомплексов. Исследования М.Килпатрика и Л.Покраса (1958), проведённые методом pH-метрии в статических условиях с растворами скандия (10^{-2} - 10^{-3} моль/л) на фоне 1,0 моль/л перхлората натрия, показали наличие в растворах мономеров $ScOH^{2+}$ и димеров Sc_2OH^{5+}, переходящих в $Sc_2(OH)_2^{4+}$ и $Sc_3(OH)_5^{4+}$, причём с ростом соотношения числа гидроксогрупп к числу атомов скандия полимеризация уси-

ливается. Большинство других исследований также обнаруживают эти и ещё более сложные комплексы, например, $[Sc_4(H_2O)_{n-m}(OH)_m]^{+12-m}$, причём наличие тетрамерных группировок ионов скандия прогнозируют даже при pH< 3.

Из сопоставления энергий образования предполагается, что димеры $Sc_2(OH)_2^{4+}$ имеют не линейное, а плоскостное строение, а полимеры $Sc_n(OH)_m^{+3n-m}$, где n = 3 и более - замкнутую циклическую структуру (Вассерман, 1980). Механизм дальнейшей полимеризации и осаждения скандия в литературе не обсуждается.

Исследования растворов с концентрацией металлов менее 10^{-3}-10^{-4} М, которая во многих работах считается границей моноядерного гидролиза, немногочисленны, они обобщены в монографии В.А.Назаренко и др. (1979). Получаемые в этих условиях константы гидролиза считаются более надежными, тем не менее у разных авторов они существенно различаются.

Ю.П.Давыдов и Г.И.Глазачёва (1979, 1980) методами электрофореза, ультрафильтрации, центрифугирования, ионного обмена и др. изучали поведение скандия в разбавленных перхлоратных растворах. Авторы нашли, что микроколичества ($3\cdot10^{-6}$ моль/л) скандия в слабокислых (pH 1-4) растворах существуют только в катионной форме, а при pH 4-12 образуются анионные псевдоколлоидные частицы, по-видимому, за счёт адсорбции катионных и нейтральных форм скандия на отрицательно заряженных коллоидных частицах кремневой кислоты. Методом диализа авторы обнаруживают образование полиядерных гидроксокомплексов даже при концентрации скандия $4\cdot10^{-5}$ М.

И.М.Коренман и Н.В.Заглядимова (Заглядимова, 1966; Коренман, Заглядимова, 1970) обнаружили, что в разбавленных растворах при pH 6,5-9 образуются коллоидные частицы скандия, задерживающиеся при фильтрации через бумажный фильтр; авторы приписывают этим частицам состав $Sc(OH)_3 \cdot mH_2O$.

Приведенные в работе Назаренко и др. (1979) величины констант устойчивости моноядерных гидроксокомплексов лежат в интервале (pK_{ir}): для $ScOH^{2+}$ от 3,82 (метод распределения) до 5,32 (pH-потенциометрия), для $Sc(OH)_2^{+}$ от 4,04 до 6,1 (потенциометрия), для $Sc(OH)_3$ от 5,5 (потенциометрия) до 10,9 (сорбционный метод). Наиболее статистически достоверными авторы этой работы считают значения констант pK_{1r} = 5,0, pK_{2r} = 5,7 и pK_{3r} = 6,5.

Величины констант устойчивости и области pH существования гидролизованных форм скандия в разбавленных растворах, по данным Л.Н.Комиссаровой и др. (1971), незначительно зависят от природы аниона.

Очень важным вопросом является совместный гидролиз ионов скандия и его спутников, т.к. это явление часто встречается в геологических и технологических процессах. Из смешанных растворов (Sc^{3+}, Al^{3+}, Fe^{3+}) $Sc(OH)_3$ выпадает при pH меньше 4,9. Разделение гидроксидов становится неэффективным. Из практики работы предприятий известно о больших потерях скандия с осадками гидроксидов железа(III), алюминия, титана, циркония и др. Однако механизм соосаждения, формы осадков и их состав до сих пор неясны.

В.К.Айа (1958) обнаружил непостоянство величин pH осаждения гидроксидов скандия из смешанных хлоридных растворов, содержащих железо(III), алюминий и др. и их несоответствие таковым для индивидуальных растворов. В ряде работ (Давыдов, Глазачева, Полещук, 1982; Давыдов, Ефременков, Скрипцова, 1982) рассмотрен совместный гидролиз ионов Sc^{3+} и Fe^{3+}. Изучение методом диализа в нитратных растворах показало, что при pH 3-3,5 аквакатионы скандия препятствуют образованию полиядерных комплексов железа и ослабляют его гидролиз, а в интервале pH 3,5-6,0 образуются прочные гетерогидроксокомплексы.

В перхлоратных растворах методом спектрофотометрии найдено (Плотников и др., 1983), что эффект ослабления гидролиза ионов железа в присутствии ионов скандия наблюдается лишь до pH 4,2, а выше происходит даже более глубокий гидролиз

железа. Это также объясняется образованием смешанных гидроксокомплексов за счёт мостиковых связей общих гидроксогрупп. Присутствие железа, образующего полиядерные гидроксокомплексы в более кислой среде, в свою очередь сдвигает в сторону более низких значений pH область образования полиядерных комплексов скандия.

Изучение осаждения микроколичеств железа (10^{-7}-10^{-3} М) со скандием ($1{,}25\cdot10^{-3}$ М) из нитратных растворов показало (Плотников, Сафонов, 1979), что pH осаждения железа совпадает с моментом появления твёрдой фазы скандия (pH 5,2).

Л.Н.Комиссаровой и др. (1962) изучено также соосаждение скандия с титаном при гидролизе их сульфатных растворов. Найдено, что при pH 1-2,2 скандий соосаждается за счёт образования смешанных сульфатных комплексов, а при pH > 2,2 степень осаждения резко возрастает вследствие образования титаната скандия $Sc(OH)TiO_3$ nH_2O.

Таким образом, состояние многозарядных ионов скандия в растворах отличается сложностью и многообразием и изучено недостаточно. Для них характерны сольватация, кислотно-основные равновесия, полимеризация, образование комплексов с анионами минеральных кислот. Приводимые результаты противоречивы, а рассчитанные параметры существенно различаются, что затрудняет их применение и понимание процессов, происходящих в природных условиях.

Данных о поведении моногидроксида скандия (γ-ScOOH) в кислых и щелочных средах в литературе нет, хотя величина растворимости этой формы очень важна для понимания поведения скандия в режиме гидрохимического выщелачивания бокситов на глиноземных заводах.

Свежий гидроксид скандия растворяется в горячем концентрированном растворе NaOH. При охлаждении выпадает гидроксоскандиат $Na_3[Sc(OH)_6]\cdot2H_2O$. Около 120°C он обезвоживается и распадается с образованием $Na[Sc(OH)_4]$, а около 300°C переходит в безводный скандиат $NaScO_2$.

Оксид скандия Sc_2O_3 при нагревании до 800-900°C переходит из аморфного в кристаллическое состояние со стабильной объёмноцентрированной кубической структурой. Sc_2O_3 устойчив в воде, плохо растворяется в растворах минеральных кислот (растворение ускоряется при нагревании и повышении концентрации кислот), не взаимодействует с растворами щелочей даже при нагревании. Кристаллический оксид скандия труднее растворяется в кислотах, чем аморфный. При сплавлении с оксидом натрия образуется $NaScO_2$, с оксидом железа – $ScFeO_3$, с оксидом алюминия – $ScAlO_3$ и т.д.

Оксиды скандия и сопутствующих элементов могут быть получены прокаливанием гидроксидов, карбонатов, сульфатов и других термически неустойчивых соединений. Энтальпии и энергии образования оксидов располагаются в ряд: Sc<Y<La<Al<Zr<Ti<Fe<Mg. Это свидетельствует об очень высокой реакционной способности скандия по отношению к кислороду и об устойчивости оксида скандия.

7.3. Исследование гидролиза скандия в разбавленных растворах

Нами изучено поведение ионов скандия при гидролизе и комплексообразовании в системах - нитратных, хлоридных, сульфатных, карбонатных, фосфатных, фторидных. Наиболее часто применяемые методы pH-метрии и кондуктометрии при исследовании разбавленных растворов являются малоинформативными. Зависимости pH и сопротивления растворов от количества добавляемой щёлочи не имеют чётко выраженных перегибов. О существовании в растворах устойчивых ионов $ScOH^{2+}$ и $Sc(OH)_2^+$ в литературе очень мало данных. Наиболее чувствительным из наших методов оказалась турбидиметрия: резкое помутнение, свидетельствующее о гидролизе и агрегации частиц, наблюдается во всех растворах (при достаточной концентрации ионов скандия).

Для исследований была использована оригинальная установка, позволяющая фиксировать одновременно значения кислотности (pH), мутности (оптической плотности A) и электросопротивления (R) растворов в процессе их титрования. Концентрации солей (10^{-5}-10^{-3} моль/л по иону Sc^{3+}) выбраны минимально возможными, близкими к содержанию скандия в природных растворах, однако позволяющими надёжно фиксировать изменения, происходящие в системах. Ионную силу (I = 0,01-1,0) поддерживали за счёт добавления соответствующих солей натрия; учитывали также избыточную кислоту, необходимую для подавления гидролиза в исходных растворах.

На рис.7.3.1 представлены графики зависимости кислотности, мутности и сопротивления нитратных растворов от параметра n = $[OH^-]$: $[Sc^{3+}]$, отражающие изменения в системах после нейтрализации избыточной кислоты. Перегибы зависимости pH от n при n = 1 свидетельствуют об образовании ионов состава $[OH^-] : [Sc^{3+}] = 1 : 1$. Однако растворы остаются прозрачными при титровании до соотношения n = 2. Следовательно, при медленном добавлении щёлочи происходит последовательное образование устойчивых моно- и дигидроксокомплексов (без учёта координированных молекул воды):

$$Sc^{3+} + OH^- \Leftrightarrow ScOH^{2+}$$
$$ScOH^{2+} + OH^- \Leftrightarrow Sc(OH)_2^+$$

Резкий рост мутности растворов при n > 2 связан с агрегацией низкозарядных дигидроксокомплексов за счёт мостиковых гидроксильных групп:

$$2Sc(OH)_2^+ + OH^- \Leftrightarrow [(OH)_2Sc^{\cdots}OH^{\cdots}Sc(OH)_2]^+ \text{ и т.д.}$$

При достижении n = 2,5 наблюдается резкое падение сопротивления и возрастание pH растворов, свидетельствующие о появлении свободных гидроксид-ионов. Это соответствует образованию устойчивых гидратированных агрегатов, состав которых упрощенно можно представить формулой $[Sc_2(OH)_5]^+$. Такие низкозарядные активные центры способны к самопроизвольному срастанию в агрегаты за счёт связывания наиболее реакционноспособной их частью - гидроксогруппами по схеме:

$$n[Sc_2(OH)_5]^+ \Leftrightarrow [Sc_2(OH)_5]_n^{n+}$$

Об этом свидетельствует резкое и быстрое помутнение растворов при n > 2,5; в осадок выпадают основные соли состава $Sc_2(OH)_5A \cdot xH_2O$, где A - анионы NO_3^-, Cl^-, $0{,}5SO_4^{2-}$.

Отметим, что нитрат-ион обладает наименьшим комплексообразующим действием по отношению к иону скандия. В хлоридных и сульфатных растворах наблюдается резкое помутнение при n > 1-1,5, т.е. уже моногидроксокомплексы способны агрегировать. Причиной этого является усиление комплексообразования в ряду анионов нитрат < хлорид < сульфат и участие анионов в реакциях, что приводит к более раннему образованию низкозарядных коллоидных частиц основных солей по уравнениям:

$$[Sc^{\cdots}A]^{2+} + OH^- \Leftrightarrow [ScOH^{\cdots}A]^+$$
$$2[ScOH^{\cdots}A]^+ + OH^- \Leftrightarrow [Sc_2(OH)_3A_2]^+ \text{ и т.д.}$$

Бидентатный сульфат-анион может служить связующим звеном между отдельными молекулами и агрегатами гидроксокомплексов скандия. Подтверждением этого является наибольшая величина мутности коллоидных систем (рис. 7.3.2), свидетельствующая о возрастании размеров агрегатов при переходе от нитратных к хлоридным и сульфатным растворам.

В аналогичных условиях в системах с иттрием и лантаном резкие изменения всех параметров наблюдаются уже при n = 0,5, очевидно, в результате взаимодействия моногидроксокомплексов с аквакомплексами за счет мостиковых гидроксогрупп с образованием частиц $[Me^{\cdots}OH^{\cdots}Me]^{5+}$. Состав такого димера отвечает соотношению n = $[OH^-] : [Me^{3+}] = 0{,}5$. Ионизация агрегатов по реакции:

$$[Me^{\cdots}OH^{\cdots}Me]^{5+} \Leftrightarrow [Me:::(OH)_2:::Me]^{4+} + H^+$$

протекает легче, чем аквакомплексов - мономеров. Размеры таких частиц больше, чем мономеров, они сильнее рассеивают световые лучи, что отражается на оптических свойствах растворов – при одинаковых концентрациях гидролизованные растворы солей иттрия и особенно лантана более мутные, чем скандия. Устойчивость моно- и дигидроксокомплексов скандия выше, чем иттрия и лантана. Это объясняется меньшим ионным радиусом Sc^{3+} (0,83 Å) по сравнению с Y^{3+} (0,97) и La^{3+} (1,04), большей плотностью заряда и более сильным взаимным отталкиванием ионов и гидроксокомплексов скандия.

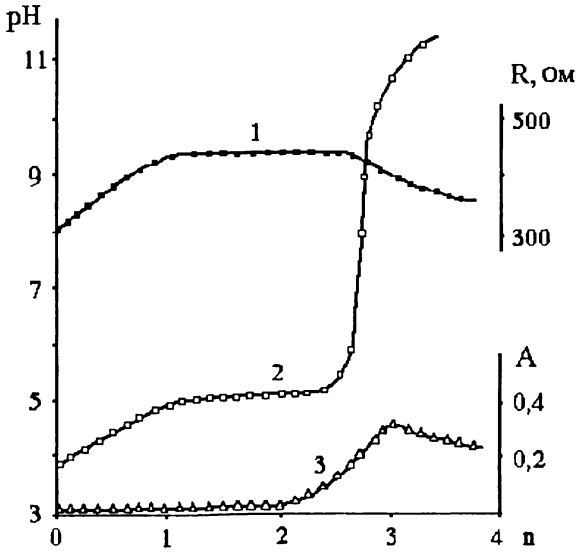


Рис. 7.3.1. Зависимость сопротивления (1), pH (2) и оптической плотности (3) раствора нитрата скандия от $n = [OH^-] : [Sc^{3+}]$.

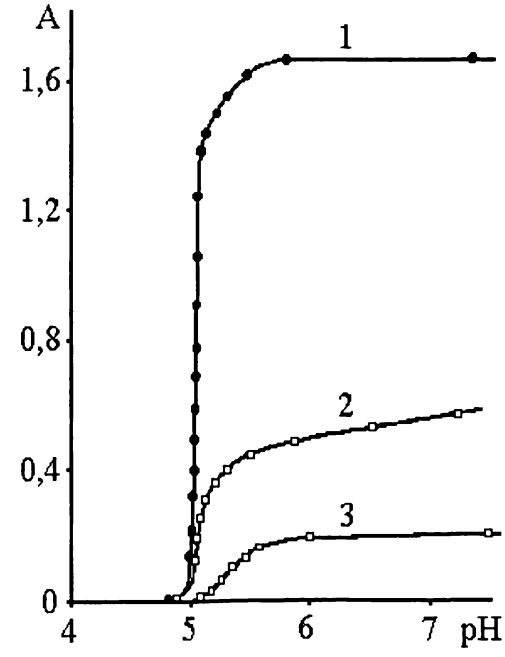


Рис. 7.3.2. Зависимость оптической плотности растворов солей скандия от pH. Исходная концентрации Sc^{3+} $1{,}66 \cdot 10^{-3}$ моль/л, среда: сульфатная (1), хлоридная (2), нитратная (3); I = 0,01.

На основании изложенного нами рассчитаны константы гидролиза ионов скандия в нитратных растворах по двум ступеням, а в хлоридных и сульфатных - по первой ступени (табл. 7.3.1).

Таблица 7.3.1

Константы кислотно-основного равновесия ионов скандия в различных растворах ($[Sc^{3+}] = 8{,}33\ \ 10^{-4}$ М, I = 0,01, t = 20°C)

Среда	Нитратная	Хлоридная	Сульфатная
pH гидр.	5,20	5,0	5,0
$\lg \beta_1$	9,60	9,70	9,26
$\lg \beta_2$	8,90	-	-
pK_1	4,40	4,30	4,74
pK_2	5,10	-	-
ПР $Sc(OH)_{2,5}A_{0,5}$	$6{,}9 \cdot 10^{-9}$	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$	$1{,}4 \cdot 10^{-17}$

По данным начала помутнения растворов часто рассчитывают растворимость гидроксидов. Для упрощения расчётов произведения растворимости (ПР) обычно принимают (Назаренко и др., 1979), что осадок находится в равновесии с гидратированными ионами металла:

$$Me(OH)_3 \Leftrightarrow Me^{3+} + 3OH^- \qquad ПР = [Me^{3+}]\ [OH^-]^3$$

Наши данные показывают, что в системах, близких к нейтральным, в раствор переходят не акваионы, а моно- и дигидроксокомплексы скандия и РЗЭ. В области pH образования эти комплексы весьма устойчивы ($\beta_1 = (1{,}8\text{-}5) \cdot 10^9$ для $ScOH^{2+}$ в разных растворах), их диссоциацией можно пренебречь. Растворение осадка в нейтральной среде останавливается на стадии образования моногидроксидов, а обратимые реакции осаждения-растворения основной соли и гидроксида можно записать так:

$$Sc(OH)_3 \Leftrightarrow ScOH^{2+} + 2OH^- \qquad ПР = [ScOH^{2+}]\ [OH^-]^2$$

$$Sc(OH)_{2,5}A_{0,5} \Leftrightarrow ScOH^{2+} + 1{,}5OH^- + 0{,}5A^- \qquad ПР = [ScOH^{2+}] \cdot [OH^-]^{1,5}\ [A^-]^{0,5}$$

Подобные реакции при pH 5,0 характерны для сульфатных и хлоридных и при pH 5,2 для нитратных систем, т.е. существует определённая зависимость от аниона. Указанные величины принимаем за pH начала гидролитического осаждения металлов в виде соответствующих основных солей. Конечным же продуктом осаждения в данных условиях считаем основные соли, содержащие по 2,5 моль гидроксид-ионов на 1 моль скандия, т.к. именно при достижении n≈2,5 во всех случаях наблюдается резкий скачок величины pH.

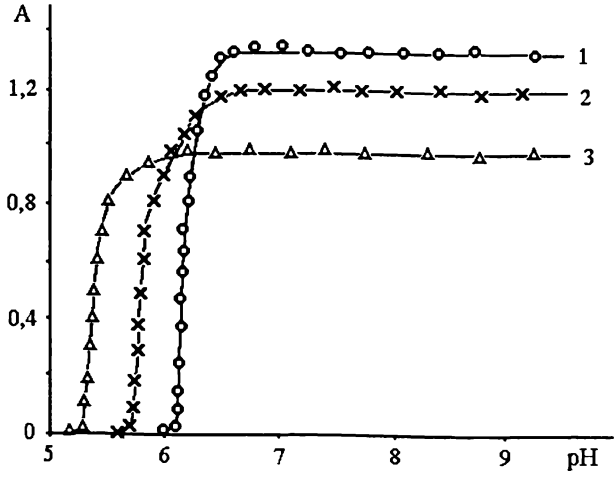


Рис. 7.3.3. Зависимость оптической плотности растворов сульфата скандия от pH при ионной силе 1,0 (1); 0,1 (2); 0,01 (3).

По приведенным уравнениям рассчитаны ПР соответствующих основных солей с учётом гидролиза скандия по первой ступени (табл. 7.3.1). В отличие от литературных данных, концентрация гидроксид-иона здесь возводится в меньшую степень, рассчитываемая по ПР величина растворимости скандия меньше зависит от щелочности растворов, что больше согласуется с практикой (Рябчиков, Рябухин, 1966) и нашими экспериментами. А растворимость гидроксида скандия зависит ещё и от типа аниона и общего солесодержания раствора.

Зависимость процессов гидролиза от концентрации растворов и их солевого фона показана нами экспериментально. Возрастание ионной силы раствора от 0,01 до 1,0 (за счет введения сульфата натрия) приводит к повышению почти на 1 единицу pH начала гидролитического осаждения (рис. 7.3.3); рост мутности начинается при большем отношении $(OH^-):(Sc^{3+})$. Заметный рост величины максимальной оптической плотности растворов (при pH>6-7) указывает на возрастание размеров коллоидных частиц вследствие включения в их состав большего количества сульфат-ионов.

Таким образом, скандий в сульфатных растворах вследствие комплексообразования проявляет повышенную устойчивость, гидролиз начинается при больших значениях pH, чем в нитратных и хлоридных средах. К аналогичному выводу о смещении в сторону увеличения pH начала проявления псевдоколлоидных свойств микроколичеств скандия в сульфатных растворах пришли Давыдов и Глазачева (1979, 1980). Подтверждается предположение об образовании гидроксосульфатных комплексов.

На рис. 7.3.4 представлены зависимости оптической плотности растворов сульфата скандия от pH при ионной силе I = 0,1 (0,033 M Na_2SO_4). При концентрациях скандия $2{,}5\cdot10^{-4}$–$1\cdot10^{-3}$ M начало резкого помутнения, связанного с появлением в растворе коллоидных частиц, наблюдается при pH 5,60-5,75, а в более разбавленных растворах - сдвигается в область больших pH.

Величина максимальной мутности растворов, определяемая по горизонтальной площадке кривых в области pH > 7, также зависит от концентрации растворов. Известно, что при постоянстве размеров коллоидных частиц светорассеяние прямо пропорционально их концентрации в растворе. Полученные нами величины A_{max} хорошо укладываются на два прямолинейных отрезка в зависимости от логарифма концентрации скандия в растворе (рис. 7.3.5). Очевидно, участок с минимальной концентрацией

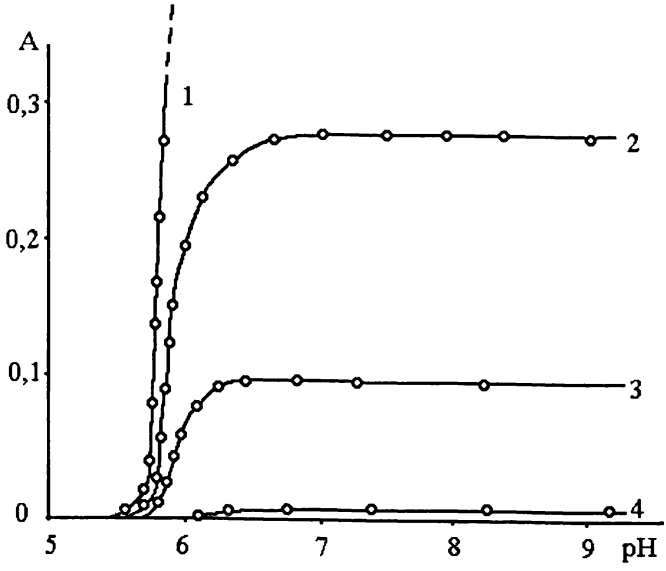


Рис. 7.3.4. Зависимость оптической плотности растворов сульфата скандия от pH. Исходные концентрации Sc^{3+} (моль/л):
1 – $1\cdot10^{-3}$,
2 – $5\cdot10^{-4}$,
3 – $2{,}5\cdot10^{-4}$,
4 – $1\cdot10^{-4}$.

скандия (до $6 \cdot 10^{-5}$ М – точка перегиба) соответствует моноядерному гидролизу, а при более высоких концентрациях – полиядерному гидролизу.

Отметим, что прямолинейная зависимость исходит не из нулевой, а из некоторой фиксируемой (порядка $3 \cdot 10^{-6}$ М) концентрации скандия. При концентрациях менее указанной гидроксокомплексы и основные соли не образуют обнаруживаемых по светорассеянию коллоидных частиц, т.е. $3 \cdot 10^{-6}$ М (0,135 мг/л) можно считать величиной растворимости скандия в сульфатных растворах (в хлоридных еще меньше).

На основании полученных констант нами рассчитаны мольные доли всех гидролизованных и негидролизованных форм скандия (без учета комплексообразования с анионами) при различных значениях pH (рис. 7.3.6). Чем меньше концентрация скандия в растворе, тем при больших значениях pH обнаруживается помутнение (а при концентрации менее $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л вообще не обнаруживается), несмотря на всё большую степень гидролиза скандия.

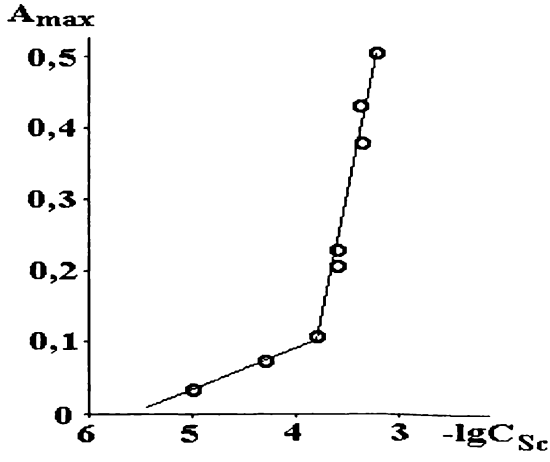


Рис. 7.3.5. Зависимость A_{max} от концентрации при гидролизе растворов сульфатов скандия.

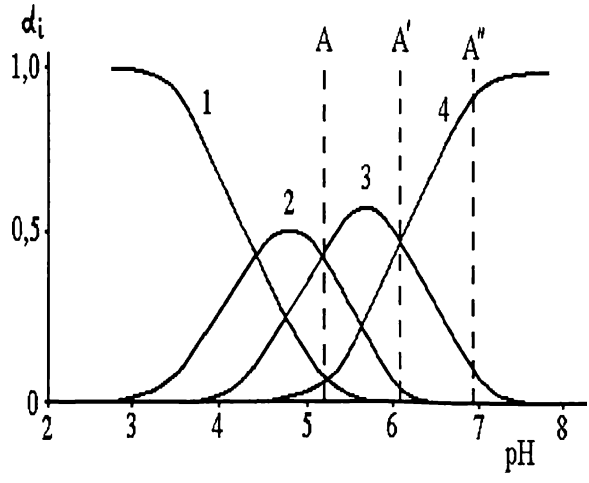


Рис. 7.3.6. Расчет мольных долей Sc^{3+} (1), $ScOH^{2+}$ (2), $Sc(OH)_2^+$ (3) и $Sc(OH)_3$ (4) в зависимости от pH растворов. Пунктиры – начало помутнения растворов при концентрации нитрата скандия $1 \cdot 10^{-3}$ (A), $1 \cdot 10^{-4}$ (A') и $1 \cdot 10^{-5}$ (A'') моль/л.

7.4. Изучение труднорастворимых соединений скандия

Изучение взаимодействия ионов скандия с фторид-, карбонат- и фосфат-ионами с образованием труднорастворимых соединений важно для понимания природных процессов миграции, гидротермального минералообразования, выветривания, а также технологических вариантов разложения сырья и осаждения концентратов.

Фториды

Фторид-ион по своим физико-химическим параметрам (высокой электроотрицательности, низкой поляризуемости, малому ионному радиусу и т.д.) является одним из наиболее сильных комплексообразователей - жёстких оснований Льюиса, поэтому даёт довольно устойчивые комплексы (как катионные, так и анионные) со скандием. Высокая прочность связи Sc – F, сравнимая с прочностью связи Sc – O, определяет повышенную устойчивость фторидных соединений и образование смешанных комплексов с фторидом и кислородсодержащими лигандами.

Из кислых водных растворов при комнатной температуре осаждается почти безводный фторид $ScF_3 \cdot 0{,}16H_2O$ (Комиссарова). В инертной атмосфере он термически устойчив, а при нагревании на воздухе выше 300°C медленно переходит в Sc_2O_3 (процесс ускоряется при 600°C без образования промежуточных оксофторидов). Нагревание ScF_3 в атмосфере водяных паров выше 100°C сопровождается пирогидролизом с образованием ScOF и Sc_2O_3. В нейтральных и слабощелочных средах из растворов выделяются осадки $Sc(OH)F_2 \cdot 0{,}5H_2O$, $Sc_2(OH)_4F_2 \cdot H_2O$ или $Sc_2O(OH)_2F_2 \cdot H_2O$, которые при нагревании до 150-180°C обезвоживаются, а затем разлагаются до аморфной (270-280°C) и кристаллической (460-480°C) фазы ScOF. Соединение ScOF полиморфно, при обычных условиях устойчива моноклинная (типа ZrO_2), а при высоких температурах и давлениях – кубическая (типа CaF_2) и тетрагональная модификации (Комиссарова).

Фторид скандия относится к числу очень малорастворимых соединений, его растворимость при 25°C составляет $1{,}225 \cdot 10^{-4}$ г/100 г воды ($ПР(ScF_3) = 3 \cdot 10^{-20}$ (Коршунов и др., 1987; Лурье, 1989; Справочник химика, 1965), он практически нерастворим в разбавленных минеральных кислотах и слабо растворим в горячих концентрированных кислотах (в плавиковой кислоте растворимость выше). Такими свойствами обладают ещё лишь фториды РЗЭ, тория и кальция ($ПР(LaF_3, CeF_3) = 1{,}4 \cdot 10^{-18}$, $ПР(CaF_2) = 4{,}0 \cdot 10^{-11}$), поэтому осаждение в виде фторидов хорошо изучено и часто используется в аналитической химии и технологии для группового выделения скандия и РЗЭ (Рябчиков, Рябухин, 1966; Фаворская, 1969).

Химия водных растворов фторидов скандия исследована недостаточно. Фторидные комплексы скандия намного более устойчивы, чем РЗЭ, и близки по прочности к комплексам железа(III), алюминия, тория и урана. Их состав во многих случаях точно не установлен, т.к., вероятно, зависит не только от концентрации лиганда, но и от состава среды.

Основные исследования проведены в перхлоратных средах. Методами фотоколориметрии и электропроводности (Иванов-Эмин и др., 1966), потенциометрии (Hancock a.o., 1980) установлено образование устойчивых комплексов ScF^{2+} ($\lg\beta$ = 6,20), ScF_2^{+} ($\lg\beta$ = 11,44), ScF_3 ($\lg\beta$ = 15,5), ScF_4^{-} ($\lg\beta$ = 18,5). Есть данные об образовании комплекса более сложного состава $Sc_2F_3^{3+}$ с $\lg\beta$ = 19,0. В хлоридной среде возможно образование фторидов и смешанных основных солей типа ScF(OH)Cl. Напротив, в 0,01-0,05 М HNO_3 И.М.Коренман установил существование только одного комплекса ScF^{2+} с $\lg\beta$ = 7,14 (Коршунов и др., 1987).

Возможность миграции скандия в природе в виде фторидных комплексов обсуждается во многих работах. Наши расчёты показывают (рис. 7.4.1), что в речной,

подземной и морской воде скандий может существовать лишь в катионной (Sc^{3+}, ScF^{2+}, ScF_2^+, без учёта гидроксоионов) или в незаряженной форме (ScF_3). В богатых фтором пластовых водах возможен также перенос скандия в виде анионных комплексов. Из-за небольших содержаний компонентов произведение растворимости не достигается, т.е. самостоятельное осаждение фторидов из природных растворов маловероятно.

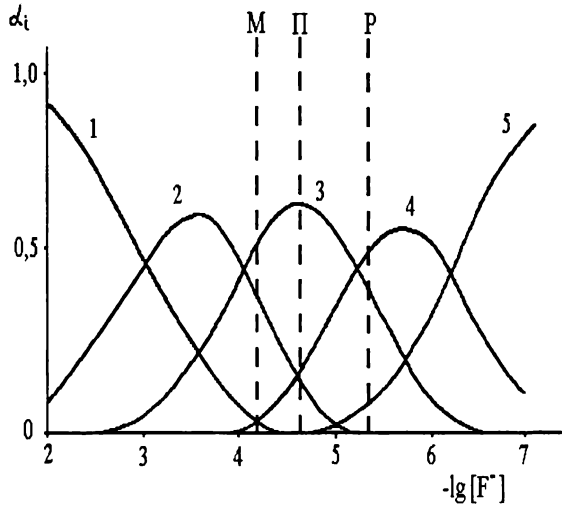


Рис. 7.4.1.
Расчёт мольных долей ScF_4^- (1), ScF_3 (2), ScF_2^+ (3), ScF^{2+} (4) и Sc^{3+} (5) в зависимости от концентрации фторид-ионов. Пунктиры – кларковые содержания F^- в морской (М), подземной (П) и речной (Р) воде.

Карбонаты

Карбонат- и гидрокарбонат-ионы являются полидентатными лигандами, относятся к типу жёстких оснований Льюиса и образуют прочные комплексы с ионами многих металлов. Скандий также имеет большую склонность к комплексообразованию с карбонат-ионами. Карбонатные соединения скандия достаточно полно описаны в справочнике (Комиссарова и др., 1984).

При действии на растворы солей скандия растворов карбонатов аммония или щелочных металлов образуются объёмистые белые осадки солей переменного состава. Они нестойки, легко гидролизуются, малорастворимы в воде и слабокислых растворах; растворимы в концентрированных растворах карбонатов натрия и аммония (Рябчиков, Рябухин, 1966).

Л.Н.Комиссаровой и др. (1971) методами потенциометрического, кондуктометрического и высокочастотного титрований установлено, что комплексообразование скандия в карбонатных растворах протекает с установлением подвижных равновесий между различными комплексами. При концентрации скандия 3,3 10^{-3} - 0,315 М и карбонатов щелочного металла (или аммония) 0,10 - 0,95 М в растворах образуются гидроксокомплексы $Sc_4(OH)_n^{+12-n}$ (n = 2, 4, 6 и 8). Увеличение концентрации CO_3^{2-} приводит к постепенному замещению OH^--групп на карбонатные и при $CO_3^{2-} : Sc^{3+} > 1$ в растворе образуются смешанные комплексы $[Sc_4(OH)_m(CO_3)_p]^{+12-m-2p}$ ($m \le 10$, $p > 1$). При мольном соотношении $CO_3^{2-} : Sc^{3+} > 8{,}35$ образуются растворимые анионные комплексы $[Sc(CO_3)_n]^{+3-2n}$, где n = 2, 3, 4 и 6. Образование стабильного $[Sc(CO_3)_4]^{5-}$ было доказано также при изучении сорбции скандия из растворов карбоната калия на аниоките, а также методами криоскопии и потенциометрии.

Растворимость скандия в растворах карбонатов и гидрокарбонатов аммония и щелочных металлов повышается с увеличением концентрации последних. Повышение температуры приводит к снижению растворимости легче гидролизующихся карбонат-

ных комплексов с NH_4 и Na и повышению растворимости комплексов с K, Rb, Cs. Способность $Sc(OH)_3$ выщелачиваться карбонатом аммония или натрия с образованием растворимых комплексных соединений используют для отделения скандия от многих примесей.

При кристаллизации из водных растворов карбонатов соответствующих элементов выделяются комплексные карбонаты $MSc(CO_3)_2 \cdot xH_2O$ (M = NH_4, K, Rb, Cs) и $M_5Sc(CO_3)_4 \cdot xH_2O$ (M = Na, K, Rb, Cs), состав которых и содержание воды определяется природой и концентрацией щелочного металла и температурой. На воздухе при комнатной температуре они частично обезвоживаются до моно- и дигидратов, дальнейшее удаление воды при нагревании до 210-350°C сопровождается разложением карбонатного комплекса и образованием оксокарбонатов, выше 500°C образуются конечные продукты - Sc_2O_3 и карбонат щелочного металла.

В рентгеноаморфном осадке $Sc(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ содержание воды в зависимости от способа высушивания колеблется от 2 до 50 молей: при комнатной температуре на воздухе медленно достигается x=4-5, при 35°C или над осушителем ($CaCl_2$) стабилен $Sc(OH)CO_3 \cdot 3H_2O$; он частично обезвоживается при 110-120°C, а при дальнейшем нагревании происходит одновременное удаление H_2O и CO_2 и при 410-450°C образуется кристаллический Sc_2O_3.

Устойчивость, состав и кинетика образования карбонатных комплексов скандия существенно зависят от природы внешнесферного катиона, соотношения концентраций карбонатных, гидроксильных групп и скандия, pH раствора и температуры (Коршунов и др., 1987). Очевидно, поэтому значения констант устойчивости карбонатных комплексов скандия трудно установить, в литературе они отсутствуют.

Нами изучено поведение ионов скандия в разбавленных растворах в присутствии карбонат- и гидрокарбонат-ионов, в близких к нейтральным средах, соответствующих природным растворам. Методика исследования заключалась в титровании нитратных и сульфатных растворов скандия растворами карбоната или гидрокарбоната натрия с продувкой систем аргоном или углекислым газом.

На рис. 7.4.2 приведены совмещенные потенциометрические и турбидиметрические данные. Величина pH начала осаждения в карбонатных растворах зависит от концентрации скандия и почти не отличается от таковой при осаждении гидроксидов. В солевых растворах, так же, как и в системе с гидроксид-ионами, образуется ScA_2^+ с последующей агрегацией. Максимальная величина мутности примерно такая же, как с гидроксид-ионами. Это подтверждает образование смешанных гидроксокарбонатных комплексов, отмечаемых в работе Комиссаровой и др. (1971), и их постепенный переход в карбонатные.

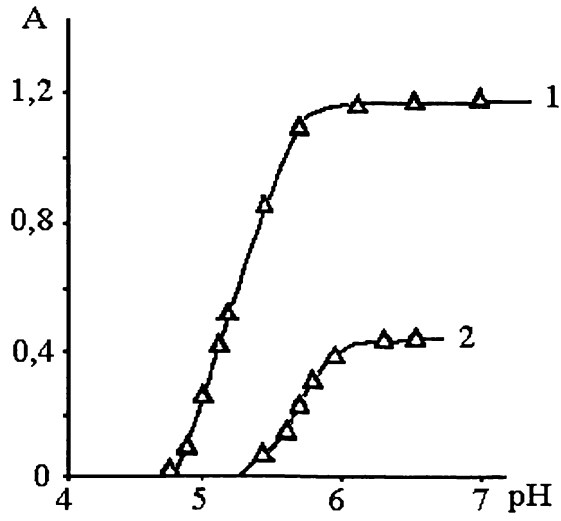


Рис. 7.4.2. Зависимость оптической плотности растворов $Sc(NO_3)_3$ от pH при титровании раствором карбоната натрия. C_{Sc}^{3+}:
1 - $2 \cdot 10^{-4}$;
2 - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

В гидрокарбонатных системах с насыщением углекислым газом кривые кондуктометрического и потенциометрического титрования оказались без статистически значимых точек перегибов. Начало помутнения (pH 5,0) соответствует началу гидролитического осаждения скандия, однако осадки практически не выпадают, образуются устойчивые коллоидные системы. При длительной продувке CO_2 и повышении pH мутность исчезает, образуются растворимые гидрокарбонатные комплексы.

Максимальная мутность устойчивых во времени коллоидных растворов карбонатов скандия прямо пропорциональна их концентрации (рис. 7.4.2), что свидетельствует о постоянстве их состава. Концентрационная граница появления этих коллоидов, как и в системах с гидроксидами, соответствует величине растворимости карбонатов скандия в нейтральных и слабощелочных растворах ($3{,}5\cdot10^{-5}$ М при pH 7-9).

Из полученных данных следует, что при pH > 4 содержание углекислоты в поверхностных и пластовых водах достаточно для того, чтобы полностью связать ионы скандия в различные карбонатные комплексы. Их состав будет зависеть от pH среды и солевого фона (наличия других ионов-комплексообразователей). Подвижность ионов в природных карбонатных системах будет определяться не растворимостью карбонатов (она достаточно велика), а зарядом комплексных частиц. В насыщенных углекислотой растворах скандий образует анионные комплексы и даже при относительно высоких (до 10^{-3} моль/л) концентрациях в виде самостоятельной твердой фазы не осаждается. При небольшом содержании карбонат-ионов скандий будет находиться в составе катионных гидроксокарбонатных (pH < 5-6) или карбонатных (pH > 6-7) комплексов; в присутствии других сильных комплексообразователей (фторид-, гидрофосфат-ионы) возможно образование смешанных нейтральных малоподвижных комплексов.

В смешанных системах с двумя наиболее сильными лигандами - карбонат- и фторид-ионами наблюдается снижение мутности растворов скандия, но осадок фторидов не выпадает. Я.Д.Фридман и Н.В.Долгашова (1964) предполагают частичное вытеснение карбоната фторидом и образование смешанных анионных комплексов по схеме:

$$Sc(CO_3)_4^{5-} \rightarrow Sc(CO_3)_3F^{4-} \rightarrow Sc(CO_3)_2F_2^{3-} \rightarrow Sc(CO_3)F_3^{2-}.$$

Константы равновесия этих реакций невелики (от 0,254 до 7,76), поэтому для сдвига вправо необходимы высокие концентрации фторид-иона.

Фосфаты

Скандий обладает повышенным сродством к кислородсодержащим фосфорным группам, поэтому соответствующие соединения отличаются повышенной устойчивостью. Известно, что скандий образует с фосфат-ионами прочные малорастворимые в воде и разбавленных кислотах соединения. В зависимости от условий осаждения (исходного соотношения компонентов, pH среды, природы щелочного металла и т.д.) они могут образовывать средние, двойные и двойные кислые ортофосфаты. В отличие от РЗЭ, основные фосфаты скандия в водных растворах не образуются (Бондарь и др., 1983). Согласно кондуктометрическому и потенциометрическому исследованиям, действие Na_3PO_4, Na_2HPO_4, NaH_2PO_4 или H_3PO_4 приводит только к образованию осадков нормальных солей, однако в кислых растворах ионы водорода препятствуют их количественному выпадению.

Фосфат скандия выделяется из раствора только в виде дигидрата $ScPO_4\cdot2H_2O$, устойчивого кристаллического соединения, существующего и в природных условиях (минерал колбекит). Он обладает низкой растворимостью – 0,05 мг/100г воды при 25°С (Комиссарова). При его нагревании до 300°С вначале образуется рентгеноаморфный

безводный фосфат, который кристаллизуется при 800°С, а затем необратимо превращается при 900°С в $ScPO_4$ со структурой типа ксенотима (циркона).

Фосфатные системы с участием скандия представляют большой интерес для практики и описаны в большом числе опубликованных работ. Абсолютное большинство из них посвящено изучению твёрдых фаз. Высокая устойчивость фосфатов скандия, их изоструктурность с фосфатами тяжелых РЗЭ даёт возможность получать смешанные по катиону $(Sc,Ln)PO_4$ в широких соотношениях Sc:Ln. Кроме того, возможно введение в такие матрицы других трехвалентных ионов, в том числе с неустойчивой в обычных условиях степенью окисления (In^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{3+}, Zr^{3+}, Hf^{3+}, Mn^{3+} и др.). Это послужило основой для создания ряда перспективных люминофоров, катализаторов, материалов для ядерной энергетики и др.

Сведений по поведению скандия в фосфатных растворах недостаточно. Начало проявления микроколичествами скандия адсорбционных и псевдо-коллоидных свойств в отсутствии PO_4^{3-} отмечается при pH > 4, а в присутствии 10^{-3}-10^{-5} М этих анионов - при pH > 3,0 (Давыдов и др., 1982). Результаты исследования электромиграции показывают, что скандий в интервале pH 1-3 в присутствии PO_4^{3-} находится в виде положительно заряженных форм. Методом ионного обмена установлено (Ласкорин и др., 1970), что даже в сильнокислой среде ($[H^+]$ = 0,5 М) при содержании в растворе $3\cdot10^{-4}$-0,1 М фосфат-иона существуют катионные комплексы $ScH_2PO_4^{2+}$. Константа устойчивости этих комплексов ($lg\beta$ = 3,76 при I = 0,6, или 4,72 при I = 0) примерно на два порядка превышает величину констант устойчивости аналогичных комплексов лантанидов. Тем же методом и для того же комплекса другими авторами (Филатова, Новичкова, 1971) найдены на 4 порядка более высокие величины $lg\beta$ = 7,77, а для $Sc(H_2PO_4)_2^+$ $lg\beta$ = 7,79. В менее кислой среде спектрофотометрическим методом обнаружен комплекс $ScHPO_4^+$ ($lg\beta$ = 10,15) (Коренман, Заглядимова, 1966).

Наши опыты заключались в титровании разбавленных ($n\cdot10^{-3}$ М) растворов солей скандия растворами натриевой щёлочи, гидро- и дигидрофосфатов натрия. Поведение скандия характеризуется тем, что в диапазоне pH 1,8-11 он образует коллоидные системы. В нитратных и хлоридных растворах добавление дигидрофосфата натрия приводит к понижению pH растворов, что указывает на комплексообразование иона Sc^{3+} с $H_2PO_4^-$ с вытеснением протона. Расчёты показывают, что после добавления 1 моль $H_2PO_4^-$ на 1 моль Sc^{3+} (n=1) в раствор выделяется 0,8 моль H^+, а после добавления ещё 1 моль $H_2PO_4^-$ (n=2) - лишь 0,3-0,4 моль H^+. Мутность систем начинает заметно возрастать лишь при n > 0,5-1, а при n > 2 рост мутности существенно увеличивается. Эти эксперименты дают основание считать, что взаимодействие идёт преимущественно по схемам:

$$Sc^{3+} + H_2PO_4^- \Leftrightarrow ScHPO_4^+ + H^+$$
$$ScHPO_4^+ + H_2PO_4^- \Leftrightarrow Sc(HPO_4)H_2PO_4$$

Отсутствие мутности при малых n свидетельствует о том, что комплекс $ScHPO_4^+$ устойчив в растворе. При повышении концентрации скандия мутность появляется при n < 1, т.е. возможна агрегация в растворе с образованием частиц типа $[ScHPO_4\ \ Sc]^{4+}$ и др. При n ≥ 2 образуются незаряженные комплексы типа $Sc(HPO_4)H_2PO_4$, ассоциация которых и вызывает резкий рост мутности. При увеличении концентрации скандия в 2 раза величина максимальной мутности также примерно удваивается, что свидетельствует об образовании довольно прочных, близких по размерам агрегатов.

В растворах с продувкой углекислым газом и в сульфатных растворах добавление первых же порций титранта (дигидро- или гидрофосфата) приводит к резкому возрастанию мутности системы, а после достижения n = 1 мутность не изменяется. Количество выделившихся при этом протонов очень невелико, 0,05-0,2 моль на 1 моль Sc^{3+}. На основании этого можно считать, что дигидрофосфат-ион присоединяется к карбонатному или сульфатному комплексу скандия:

$$ScCO_3^+ + H_2PO_4^- \Leftrightarrow Sc(CO_3)H_2PO_4$$
$$ScSO_4^+ + H_2PO_4^- \Leftrightarrow Sc(SO_4)H_2PO_4$$

Агрегация образующихся незаряженных частиц протекает легче, этим объясняется намного более высокая мутность в сульфатно-фосфатных и карбонатно-фосфатных системах в сравнении с хлоридными. Растворимость смешанных сульфатно-фосфатных и карбонатно-фосфатных комплексов ниже, чем чисто фосфатных (рис. 7.4.3).

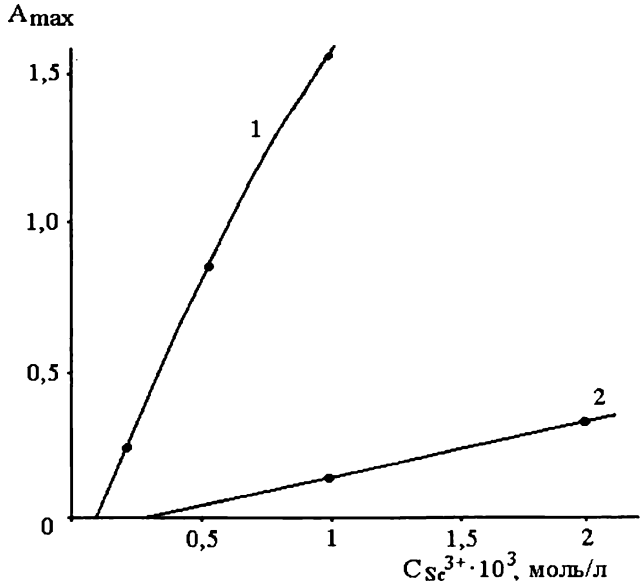


Рис. 7.4.3. Зависимость A_{max} от концентрации ионов скандия в сульфатном (1) и нитратном (2) растворах.

Отметим, что устойчивость образующихся смешанных сульфатно-фосфатных и карбонатно-фосфатных комплексов относительна и носит скорее кинетический характер. Фосфат-ионы в первую очередь вытесняют из внутренней сферы ацидокомплексов скандия наиболее слабые лиганды - молекулы воды. На последующих этапах реакции происходит перегруппировка лигандов (перенос протонов от дигидрофосфат-иона к сульфат- или карбонат-иону), и серная (угольная) кислота вытесняется в раствор. Это подтверждается тем, что при длительном стоянии или нагревании систем pH раствора снижается, а выделенный осадок содержит меньшее количество сульфат-иона или нормальные ортофосфаты. В природе найдены фосфатные минералы скандия, а фосфатно-сульфатные и фосфатно-карбонатные неизвестны. Кинетика этих процессов до настоящего времени не изучена.

Данных по образованию анионных комплексов в литературе нет, однако на основании фактов повышенной растворимости фосфатов скандия в избытке фосфорной кислоты и дигидрофосфата натрия их существование можно предположить. Сведения по растворимости фосфатов скандия обобщены в работах Л.Н.Комиссаровой, В.В.Серебренникова (1959), Л.В.Фаворской (1969), в справочнике (Бондарь и др., 1983), в сборниках переводов и др.

С учетом этих данных предполагаем, что при кларковом содержании фосфата в подземных водах $n \cdot 10^{-6}$ моль/л практически весь скандий будет связан в низкозарядные катионные комплексы типа $ScHPO_4^+$. Анионные комплексы в природных фосфатных растворах не образуются. Ионное произведение фосфата и скандия в природных водах далеко не достигает произведения растворимости соответствующих солей, поэтому образование самостоятельных осадков фосфатов маловероятно.

8. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ СКАНДИЯ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ

8.1. Об изоморфизме скандия

Представления о закономерностях распределения скандия в земной коре базируются на гипотезе изоморфизма. С легким чувством авторы многих статей и монографий «пропагандируют» схемы, согласно которым Sc^{3+} (0,83 Å) замещает Fe^{2+} (0,80), Mg^{2+} (0,74), Ca^{2+} (1,04), Mn^{2+} (0,91), Y^{3+} (0,97), La^{3+} (1,04) и другие TR^{3+}, Al^{3+} (0,57), Fe^{3+} (0,67), Ti^{4+} (0,64), Zr^{4+} (0,82), Th^{4+} (0,95), U^{4+} (0,89). В скобках – ионные радиусы по Н.В.Белову и Г.Б.Бокию. В этот список входят элементы с валентностью +2, +3, +4 и ионными радиусами от 0,57 Å у Al^{3+} (0,51 – по Л.Аренсу и 0,50 – по Л.Полингу) до 1,04 Å у Ca^{2+} и La^{3+}. Разница в размерах от Sc^{3+} в меньшую сторону составляет 30% и в большую – 25% (цифры с округлением). Как справедливо пишет Е.С.Макаров (1973), «критерий Гольдшмидта $\Delta r \leq 15\%$ стал путеводной звездой в исследовании изоморфизма, а ионные радиусы – своего рода «разменной монетой», которой Ферсман, а за ним и все геохимики оценивали возможную изоморфную взаимозаместимость атомов (ионов) в кристаллах минералов». Этот же автор замечает, что указанный критерий и сейчас доминирует в умах геохимиков, хотя при рассмотрении состава минералов обнаруживается много компрометирующих его противоречий.

В небольшой степени, по Л.Ф.Борисенко (1989), скандий концентрируется в некоторых минералах постмагматических образований. «Только в отдельных, чрезвычайно редких случаях, - пишет он, - природа которых остается пока недостаточно изученной, происходит образование собственных минералов скандия». Это не совсем так. Во многих десятках точек на земном шаре известны силикаты скандия, все чаще обнаруживаются оксиды и фосфаты его. Основная же часть скандия в виде микроминералов захвачена, вероятно, большими минералами-спутниками в заключительной стадии кристаллизации расплава.

Ради научной истины заметим, что В.М.Гольдшмидт не был таким ярым сторонником изоморфизма, каким представлен учениками и последователями. При анализах, по Гольдшмидту, надо очень внимательно следить, исследуется ли отдельный минерал в чистом виде или же смесь разных минералов. В большинстве случаев, если не всегда, «повсюдность элементов в кристаллизованных минералах объясняется загрязнением этих последних включениями, поверхностной адсорбцией и другими случайными примесями». Отделить мельчайшие примеси одних минералов от других очень трудно, поэтому без особых доказательств появились многочисленные схемы изоморфных замещений. «Так как не существует нижнего предела диспергирования кристаллического вещества, - пишет Макаров, - то механические примеси в материнском монокристалле могут быть сколько угодно малы. Трудность их экспериментального обнаружения методами микроскопии и фазового рентгеноанализа возрастает пропорционально уменьшению их размеров. Между тем, если атомы примеси сегрегированы в виде какой-то самостоятельной фазы, пусть самой ничтожной по размерам, и эта фаза располагается в микродефектах материнского кристалла (межблочных зазорах, дислокациях, микротрещинах и т.п.), то такой кристалл будет неоднороден и гетерофазен, и этот случай нельзя рассматривать как изоморфное вхождение примеси в кристалл». Приведем также определение однородности кристалла по Н.В.Белову (1957): «Тело, в частности кристалл, называется однородным, если для любой точки, взятой внутри, найдется точка, совершенно аналогичная по свойствам и отстоящая от первой на определенное конечное, но не больше 50 Å для обычных неорганических веществ расстояние $\underline{a}$. Метрическая величина $\underline{a} < 50$ Å определяется экспериментально». Для большинства обычных неорганических веществ величина $\underline{a}$ значительно меньше 50 Å и примерно отвечает максимальным значениям периодов идентичности их элементарных ячеек.

Приведем несколько примеров, когда те или иные минералы изучались достаточно подробно. Еще в 1968 году В.В.Ляхович и С.Д.Туровский настаивали на необходимости единых рациональных методик, «чтобы получить максимально точные и сопоставимые величины, характеризующие содержание или распределение того или иного акцессорного минерала в изверженной породе». Признается, что акцессорные минералы, как наиболее поздние продукты кристаллизации магматического расплава, «в основной своей массе располагаются в межзерновых швах, по спайности, по трещинам в породообразующих компонентах и в интерстициональных полостях между ними». На основании подсчета в шлифах из биотитовых гранитов свыше 1000 зерен акцессорных минералов были получены данные, полностью подтверждающие сказанное (табл. 8.1.1).

Таблица 8.1.1

Приуроченность акцессорных минералов к породообразующим в биотитовых гранитах (в %) – по В.В.Ляховичу, 1968

Минерал	Роговая обманка	Биотит	Плагиоклаз	К-полевой шпат	Кварц	Интерстиции	Трещины
Монацит	-	73,0	-	-	9,0	9,0	9,0
Ортит (алланит)	-	41,0	11,7	6,0	-	29,3	12,0
Циркон	1,5	55,0	16,5	3,0	9,0	13,5	1,5
Апатит	7,5	31,6	18,0	4,5	19,6	17,3	1,5
Сфен (титанит)	6,0	33,3	9,1	3,0	-	44,1	4,5
Магнетит	17,0	17,0	2,0	2,0	4,5	45,0	12,5
Эпидот	-	50,0	50,0	-	-	-	-
Гранат (спессартин, альмандин)	-	-	55,0	-	-	45,0	-
Флюорит	-	-	-	-	-	66,0	34,0
Турмалин (дравит, шерл)	-	-	-	-	-	25,0	75,0

В то же время сами акцессорные минералы не являются однородными. Темноокрашенный циркон, например, может содержать в себе мелкие кристаллики монацита, апатита, циркона другой генерации, магнетита, рутила, брукита, ксенотима, фергюсонита, газово-жидкие включения. В кристаллическую решетку циркона, как утверждается, могут входить также элементы-примеси: U, Th, TR, Nb и др. Это - явная ошибка Ляховича, так как ниже он пишет: «В пределах кристалла циркона уран и торий распределены неравномерно. Часть этих элементов адсорбирована, часть обособлена в виде включений (Haberlandt, 1953)». Чем детальнее изучаются кристаллы, тем больше в них открывается включений. Схемы изоморфных замещений – всего лишь предположения, в том числе для редких земель и скандия в цирконе: $R^{3+}+P^{5+}\rightarrow Zr^{4+}+Si^{4+}$. В дальнейшем подобные схемы «кочуют» из одной статьи в другую и, таким образом, внедряются в сознание как «научно обоснованные».

Меньше «повезло» магнетиту, одному из самых распространенных минералов в горных породах – изверженных, осадочных и метаморфических. Этот минерал, по заключению Ляховича, обладает свойством включать в свою решетку большое количество разных элементов, близких по ионным радиусам к Fe^{2+} и Fe^{3+}. Приводятся идеализированные схемы изоморфных замещений. Создается иллюзия, что все процессы минералообразования только и зависят от ионных радиусов элементов. Но ведь и сам Ляхо-

вич опровергает подобное допущение, утверждая, что содержание магнетита в породе «в значительной мере определяется кислородным потенциалом и щелочностью среды, из которой он образовался». Об этом же пишет и В.В.Щербина (1963): образованию магнетита «препятствуют высокая щелочность силикатных расплавов, обуславливающая связывание большей части железа в роговых обманках и слюдах, и высокое содержание титана, приводящее к образованию ильменита и гематита».

Для магнетитов ранне- и позднемагматических генераций характерна ассоциация с другими акцессорными минералами соответствующего генезиса: с цирконом, сфеном, апатитом и т.п. При магнитной сепарации все включения в магнетите останутся с этим минералом, и при анализе обнаружится широкий спектр элементов, отнюдь не изоморфных с Fe^{2+} или Fe^{3+}. Но ведь даже титан в форме Ti^{4+} не замещает изоморфно Fe^{2+} или Fe^{3+} в магнетите, а образует собственные фазы: $FeTiO_3$ – ильменит и Fe_2TiO_4 – ульвошпинель. Алюминий входит в герценит – $FeAl_2O_4$, плеоназт – $(Mg,Fe)Al_2O_4$, реже – в корунд. Можно продолжить перечисление и других элементов, которые не находятся в изоморфной связи с железом, а образуют собственные минералы в виде микропримесей в магнетите или в срастании с ним: гейкилит – $MgTiO_3$, пирофанит – $MnTiO_3$, пирит, халькопирит и др. П.Рамдор (1962) даже указывает, что магнетиты с ульвитом часто содержат графит (округлые выделения или тонкозернистые агрегаты). В зависимости от генезиса форма и величина зерен магнетита, по этому автору, необычайно изменчивы: от наитончайшей пыли до размеров в 15-20 см.

Рассмотрим еще два акцессорных минерала – сфен и апатит. Первый из них обычен для самых разных пород. Встречается в ассоциации с магнетитом, цирконом, апатитом, ортитом, эпидотом. Сами кристаллы сфена часто заключают в себе ранние генерации циркона, апатита, ильменита, магнетита и даже реликты породообразующих минералов. Можно предположить также, что железо, магний, алюминий, ниобий, редкие земли и другие элементы, которые определяются в сфенах спектрально или химически, обязаны включениям собственных минералов. Многие схемы изоморфизма маловероятны: $Na^{+}+Nb^{5+}\rightarrow Ca^{2+}+Ti^{4+}$, $TR^{3+}+(Al,Fe)^{3+}\rightarrow Ca^{2+}+Ti^{4+}$, Mo^{4+}(или Sn^{4+})$\rightarrow Ti^{4+}$, $Nb^{5+}+2(Mn,Mg)^{2+}\rightarrow 3Fe^{3+}$ и др. С повышением уровня диагностической техники спорные вопросы в минералогии и геохимии будут разрешаться.

Апатит, как и магнетит, весьма распространенный акцессорный минерал. В породах, богатых кальцием, характерна его ассоциация со сфеном и ортитом. Ранние магматические апатиты заключены в неизмененных выделениях роговой обманки, биотита, плагиоклаза, более поздние – сами содержат включения циркона, рутила, магнетита, газово-жидкие пузырьки и приурочены к стыкам зерен или межзерновым промежуткам. В гибридных породах встречаются так называемые «апатиты с плеохраничным ядром», обязанные захвату ими мелких частиц роговой обманки, биотита или хлорита; а в апатитах из древних толщ осадочно-метаморфического генезиса имеются темные пятна или полосы с органическим веществом или окислами железа. Как и в примерах с другими минералами, апатиту приписывается широкий изоморфизм: Ca^{2+} может замещаться на Sr^{2+}, Mn^{2+} или Mn^{3+}, TR^{3+}, U^{4+} или U^{6+}. Для Mn^{7+} допускается вариант замещения $(PO_4)^{3-}\rightarrow(MnO_4)^{-}+O^{2-}$; редкие земли входят в решетку по принципу гетеровалентного изоморфизма: $TR^{3+}+Si^{4+}\rightarrow Ca^{2+}+P^{5+}$; наряду с ураном в апатите присутствует и торий.

Из приведенного материала видно, что гипотеза изоморфизма довлеет над исследователями и «освобождает» их от кропотливой работы по выделению чистых минералов. Вслед за В.М.Гольдшмидтом можем повторить: даже в отдельном кристалле обнаруживаются микровключения других минералов, то есть в анализах фиксируется суммарный эффект присутствия элементов в разных минералах.

Рассматривая форму нахождения редких земель и скандия в цирконах, В.А.Нарсеев (1966) пришел к выводу, что предполагаемый гетеровалентный изоморфизм (TR^{3+} или Sc^{3+})$+P^{5+}\rightarrow Zr^{4+}+Si^{4+}$ не имеет места. В опытах с применением соляной

и серной кислот циркон не растворялся. Редкие же земли, скандий и фосфор переходили в раствор в количестве 30-50% от исходного за 15-30 минут. При этом фосфора было всегда больше, чем необходимо по стехиометрии. Сделан вывод о сорбционной природе редких элементов в цирконе. Активными центрами сорбции являются ненасыщенные связи кристаллической решетки на гранях, ребрах, дислокациях. При измельчении минералов количество таких центров возрастает. Вскрываются также поры и капилляры минерала. В выводах статьи Нарсеев указывает, что на поверхности цирконов наблюдается хемосорбция TR и Sc с образованием их собственных гидроокисей.

В свою очередь, Б.Л.Егоров и др. (1981) отрицают гетеровалентный изоморфизм в баделите: $Sc^{3+}+Nb^{5+}\rightarrow 2Zr^{4+}$. При сернокислотном разложении чистого минерала различных генераций фиксируется неодинаковая скорость перехода Sc и Zr в раствор. Если Hf и Zr переходят пропорционально их содержанию, то для скандия характерен опережающий переход по сравнению с цирконием. Первые два элемента находятся в изоморфной связке. Основная же масса скандия в баделите локализуется в его микродефектах, обусловленных блоковым строением кристаллов. Границы таких блоков при одинаковой ориентировке являются своего рода коллекторами для редких элементов, которые не допускаются в кристаллическую решетку. Скандий не замещает цирконий, а отжимается «блоками» к приконтактовым участкам. Очевидно, пишут авторы, что в микродефектах кристаллов локализуются и такие примеси, как TR, Fe и др., которые в ионной форме существенно отличаются от Zr^{4+}. Мы разделяем мнение Егорова с коллегами: роль гетеровалентного изоморфизма переоценивается. Существование «стыковки» разнохарактерных элементов – лишь теоретическая предпосылка, не подтвержденная экспериментально. Примеси в баделите натрия, калия, кальция, магния, кремния, титана и др. элементов – опять-таки признак загрязнения его микровключениями других минералов.

Для соединений неорганической химии общим правилом (за редкими исключениями) является отсутствие в кристаллах пространственно дискретных молекул, которые выражаются формулами химических соединений. Е.С.Макаров поясняет, что молекулы, конечно, не исчезают, а полимеризуются с образованием трехмерных (каркасных), двумерных (плоских, слоистых) или одномерных (цепочечных) кристаллических полимеризатов. Гетеровалентный изоморфизм не вписывается в общее правило построения идентичных кристаллических решеток и должен быть пересмотрен.

Образование минералов в природных условиях – довольно сложный физико-химический процесс. Он сводится к построению кристаллических решеток из атомов элементов при взаимодействии их наружных валентных электронов. И, как сказано выше, его нельзя представлять как создание дискретных молекул с широкими допусками замещений одних атомов другими. Радиусы атомов отвечают лишь представлениям об их сферической форме, тогда как возможны разные электронные конфигурации атомов в кристаллах, а не только сферические. На современном этапе исследований совершенно ясно, что говорить об изоморфизме элементов в приложении к минералогии надо с большой осторожностью. Для случая изоморфизма необходимо, по Макарову, чтобы «статистические атомы» примеси были равномерно распределены по всем элементарным ячейкам монокристалла. Как минимум четыре фактора являются здесь главными: химическая индифферентность атомов, их размер, сходство природы межатомной связи, изоструктурность кристаллов. В большинстве геохимических работ эти факторы не учитываются. На первое место выступает компенсация зарядов путем сопряженных суммарно-эквивалентных замещений.

С помощью микрозонда в ОНИС-1 (Степногорск, Казахстан) Р.Г.Буниной было изучено по нашей просьбе несколько зерен минералов из глинистой коры выветривания в Тургайской области и бокситов Аркалыкского месторождения. Получены следующие результаты.

1. В центральной части альмандина установлено 0,047% Y и 0,050% Sc; в «рубашке черчита» по двум точкам Sc – 0,14-0,47%.
2. Самостоятельное образование черчита округлой формы: Sc от 0,17 до 0,32%.
3. Такая же форма выделения черчита: Sc от 0,23 до 0,60%.
4. Турмалин – иттрия и скандия нет.
5. Пирит – в центре зерна Y и Sc нет; в краевой части иттрия нет, а скандия 0,02%.
6. В гиббситовой конкреции из бокситов скандий обнаружен в одной точке – 0,004% (в четырех других – 0,000); для иттрия результаты такие: 0,017-0,003-0,006-0,031-0,025%.
7. В пирите-марказите из бокситов содержания скандия по трем точкам: 0,043-0,016-0,007%; соответственно иттрия – 0,041-0,000-0,012%.

Даже для иттрия и скандия, этих родственников по химическим свойствам, параэлементное соотношение меняется и свидетельствует о механической смеси их минералов. Тем меньше оснований допускать изоморфизм скандия с алюминием и железом, которые являются главными в бокситах. Представления о формах нахождения скандия в этих образованиях подробно изложены выше и здесь не повторяются. Только для шамозита с определенной долей вероятности можно говорить о вхождении скандия в его кристаллическую решетку. С другими глиноземными минералами скандий находится в парагенетической связи в форме собственного гидроксида.

В 1970 году сотрудница Гиредмета Н.С.Барсукова на примере танталсодержащих железных руд и альбититов, связанных с массивами ультраосновных-щелочных пород показала, что 65% Ta и 69% Nb входят в собственные минералы, а остальные количества рассеиваются в породообразующих и рудных минералах и не извлекаются при обогащении. Более тщательное изучение форм нахождения значительно повысило бы процент тантало-ниобатов и, тем самым, сократило предполагаемое вхождение Ta и Nb по принципу изоморфизма в магнетит, ильменит, апатит и другие слагающие породу минералы.

Что касается скандия, то минералогия его в магматогенных породах и рудах находится и сейчас в «пеленочном возрасте», а в осадочных породах и рудах – только умозрительная. Даже минералы титана в бокситах, которых довольно много и они четко фиксируются на дифрактограммах, «оспариваются» некоторыми авторами. Так, Г.И.Бушинский и В.Е.Закруткин (1978) утверждают, что в бокситах Южного Тимана 80% от всего титана находится в виде изоморфной примеси в бемите и каолините. На долю собственных минералов, по их подсчетам, приходится лишь 9-13% титана. С такой «наукой», основанной на плохого качества дебаеграммах и сомнительных экспериментах, трудно ожидать какого-либо прогресса в деле изучения форм нахождения редких металлов в бокситах – их содержание на 2-3 порядка меньше в сравнении с титаном.

Если в работе 1972 года В.Е.Закруткин и Г.Я.Тюрнина только предполагают изоморфное вхождение титана в структуру бемита, то через 6 лет в работе Г.И.Бушинского и В.Е.Закруткина это предположение становится твердо установленным фактом. В основе «факта» ошибочное утверждение о переходе в крепкий сернокислый раствор через 45 минут «около 50% глинозема и столько же двуокиси титана». Обратимся к цифрам. В исходной пробе 67% бемита (57,09% Al_2O_3), 10,8% Fe_2O_3 и 3,20% TiO_2. Так как кремнезема всего 0,20%, то логично предположить, что 19% приходится на карбонаты. Именно они и гематит растворяются, а Al_2O_3 и TiO_2 пропорционально накапливаются. За счет полного растворения карбонатов и 6% Fe_2O_3, перешедших в раствор, содержания Al_2O_3 и TiO_2 в нерастворимом остатке возрастут в 1,25 раза. В итоге в таком остатке будет 71,4% Al_2O_3 и 4,0% TiO_2 – у Закруткина и Тюрниной соответственно 73,8% и 4,06%. Таким образом, гипотеза об изоморфном вхождении титана в решетку бемита полностью рассыпается, даже без привлечения данных о гли-

ноземном производстве. Заметим только, что упомянутые авторы и в характеристике форм нахождения железа весьма противоречивы: то о Fe_2O_3 говорят, то о сульфидах (хотя данные о закисном железе и сере не приводят), то об изоморфизме $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. В любом случае, наш пересчет остается в силе, как и вывод большинства исследователей: титан в бокситах находится в виде собственных минералов.

Как специалисты, занятые изучением гипергенных продуктов, мы выступаем за их тщательное изучение, против надуманных схем размещения в них редких элементов.

С.И.Лебедева и др. (1973) убедительно показали, что привлечение тонких физических методов сильно меняет устоявшиеся представления о формах нахождения редких металлов. Изоморфизм все больше заменяется открытием собственных минералов. Наряду с традиционными химическими, спектральными, оптическими и рентгеновскими методами за последние 30-40 лет добавились микрозонд, а также методы электронной микроскопии и спектроскопии твердого тела. Результаты не замедлили сказаться: стали выявляться и диагностироваться микровключения около одного микрона (10^{-6} м). В ближайшие годы следует ожидать повышения порога обнаружения и выхода, как пишут упомянутые авторы, на исследование уже не атомной, а электронной структуры минералов. Представления о формах нахождения редких металлов постепенно обеспечиваются достоверными фактами.

С.И.Лебедева с коллегами установили, например, что в колумбите-танталите все химически определяемое олово связано с микровключениями касситерита; в рудах Талнахского и Мончегорского месторождений ими обнаружен целый ряд новых минеральных видов платиновых металлов. Примеры замечательных открытий многочисленны. Тем не менее признается, что нельзя останавливаться на достигнутом: впереди - огромная работа по изучению микроминералов и пересмотру многих геохимических положений. Совершенные приборы должны широко внедряться в минералогическую практику. Там, где нет приборов и ответственных специалистов, только и могут «рождаться» всякие гипотезы.

Большого внимания заслуживает предположение С.Т.Бадалова (1977), что «значительная часть элементов-примесей не может сохраниться в минерале в изоморфном состоянии от момента его образования до настоящего времени... и присутствовать в форме изо- и гомеоструктурных примесей, являющихся нередко продуктом распада твердого, первично однородного (гомогенного) раствора». За длительное время существования меняются термодинамические условия, к которым приспосабливается система. По этой причине оказывается, что элементы-примеси не изоморфны, а в минерале-хозяине представлены тончайшей вкрапленностью (до сотых долей микрона) собственных минералов. Очевидно, следует большее внимание обращать на возраст изучаемых образований и не синхронизировать продукты древнего латеритного выветривания и современного. Мы подчеркивали выше, что в лабораторных условиях изучаются свежевыпавшие гидроксиды, тогда как аналогичные образования девонского периода за сотни миллионов лет проходят сложный путь старения. Наше заключение о присутствии в бокситах моногидроксида скандия и даже оксида его увязываем со старением. Не исключено, что перестройка структуры в подходящих условиях длится меньше миллиона лет, и даже образования начала четвертичного периода успевают стабилизировать свой минеральный состав. Следует оговориться только, что молодые коры выветривания часто накладываются на более древние, и в этом случае минералогия таких образований носит смешанный характер.

Комплекс методов наиболее эффективен, когда изучаются мономинеральные индивиды; значительно сложнее изучение полиминеральных продуктов. До настоящего времени не разработаны массовые способы механического разделения тонкодисперсных смесей, к числу которых относятся коры выветривания, бокситы, осадочные руды железа, марганца и др. По оценке В.А.Чернявского и др. (1988), «частицы шламов бай-

еровского передела представляют собой агрегаты размером от 3 до 50 мкм, образованные из микрочастиц-монокристалликов различных минералов размерами от 0,03 до 1 мкм». И если даже удается сконцентрировать тот или иной редкий элемент в определенной фракции, остаются варианты для неоднозначного толкования. Довольно давно нами показано (Лавренчук, 1966; 1977), что галлий в гиббситовых бокситах Казахстана концентрируется в бобовинах, а при разделении последних уходит в магнитную фракцию при минимуме алюминия в ней. Тем не менее, даже В.В.Иванов (1996), сотрудник ИМГРЭ, где была защищена кандидатская диссертация, уходит от сделанных выводов: 1) основной формой нахождения галлия в бокситах является моногидроксид, типа $HGaO_2$, изоструктурный с диаспором; 2) в магнитных фракциях из бобовин сосредоточено примерно в 4 раза больше галлия, чем в немагнитных, и первые являются не только концентраторами, но и носителями его; 3) магнитные фракции содержат, в основном, сорбционный галлий, а не изоморфный трехвалентному железу; 4) ассоциация галлий-алюминий-железо парагенетическая, а не кристаллохимическая; 5) в каолините и других глинистых минералах, образующихся по магматогенным, вероятно, сохраняется форма нахождения галлия, свойственная последним.

Прошло больше 30 лет, а В.В.Иванов мимоходом замечает, что все авторы, которые предполагают схему изоморфизма в бокситах $Ga^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, «идут в ногу», один В.Н.Лавренчук портит строй. Но ведь «строевые» авторы не занимались экспериментальной минералогией, не изучали закономерности распределения галлия в бокситах, а лишь априорно указали на связь галлия с алюминием. Получается, что факты не замечаются, а предположения тиражируются. Жаль, что даже в таком солидном и уважаемом институте, как ИМГРЭ, нет специализированных лабораторий по осадочным породам и рудам, отчего почти вся геохимия по этим образованиям строится на устаревших гипотезах.

По замечанию А.Н.Литвинович (1970), даже прямая пропорциональность перехода в раствор основного и малого элементов не всегда свидетельствует о том, что элементы находятся в изоморфной связке. Могут быть случаи, когда собственные минералы и основного, и малого элементов имеют близкую (практически совпадающую) растворимость. То, что скандий остается в пробах бокситов и аллитов после обработки их 25%-ной соляной кислотой, совершенно не говорит об изоморфном вхождении его в кристаллические решетки диаспора, бемита и каолинита. Е.С.Гуткин убежден в обратном – скандий в перечисленных минералах замещает алюминий. В щелочные растворы скандий не переходит вслед за алюминием. Это уже не версия Гуткина, а результаты многих исследований глиноземного производства. Наша точка зрения о собственной минеральной форме скандия в виде моногидроксида, изоструктурного с бемитом, более логична. Мы не встретили в литературе данных о растворимости такого гидроксида в кислых и щелочных растворах. Остается ждать, когда такие сведения будут опубликованы.

Свою статью А.Н.Литвинович заканчивает совершенно правильным выводом, что одного химического способа недостаточно для глубокого изучения форм нахождения элементов-спутников в горных породах, рудах и минералах. «Оно должно идти по пути комплексирования химических и физических методов (электронный парамагнитный резонанс, эффект Мессбауэра, электронная микроскопия с электронографией, рентгеновский микроанализатор, рентгенография и т.п.) исследования вещества, дополняющих и уточняющих друг друга». Какие научные истины открываются при изучении сырья комплексом методов, убедительно показали С.И.Лебедева с коллегами.

8.2. Взаимодействие скандия с гумусовыми кислотами

Ниже рассмотрим только органогенные глины с их «ураганными» содержаниями скандия. Приуроченность этого металла к органической составляющей углей в

сравнении с их минеральной частью установлена давно. Однако характер связи в деталях изучен недостаточно. Г.Ф.Гурен и др. (1968) заметили, что с повышением удельного веса зольных фракций содержание в них Sc и P понижается. Во фракции с плотностью (d) <1,6 г/см^3 скандия 70-90% от общего, а фосфора от 55 до 90%. При разделении угля по групповому составу около 80% скандия обнаружено в кислых гуминовых веществах, извлеченных щелочью после окислительной обработки каменного угля. Доля фосфора в гуминах около 65%, остальные 35% присутствуют в остаточном угле. В золе шести проб каменного угля установлено 0,0018-0,0046% скандия. Во фракции с d>1,6 его меньше 0,001%; фосфора также мало – 0,06-0,16%. Во фракции с d<1,3 скандия 0,012-0,013% и фосфора 0,62-0,96%. Авторы заключают, что концентраторами Sc и P в органической части угля являются кислые гуминовые вещества. Баланс Sc и P в углях и золах не приводится. По этой причине не ясно, какая из частей угля (минеральная или органическая) выступает носителем этих элементов.

Т.Ф.Борисова и др. (1976) изучали распределение скандия в буром и каменном угле. Для последнего повторяется вывод, что 59-87% Sc в нем приходится на легкие фракции с d<1,5 г/см^3, тогда как в бурых углях до 70,8% Sc сосредоточено во фракции с d>1,5 г/см^3. Получается, что в каменном угле скандий связан с органической составляющей, а в буром – с минеральной. Высказывается предположение, что в процессе углефикации скандий из минеральной части переходит в кислые гуминовые вещества органической составляющей угля. Это предположение нуждается в проверке. Подобный переход возможен только в случае, если с минералами угля скандий связан лишь сорбционно, а не кристаллохимически. Авторы работали с углями при очень низких содержаниях скандия в них и близкой зольности (16-20%). В каменном угле 3-4 г/т скандия (в золе 18-40 г/т), в буром – 6-19 г/т (в золе 35-91 г/т) – данные по трем пробам каждой разности.

Л.Н.Комиссарова и др. (1969) разработали даже технологическую схему получения скандия из золы каменного угля. После перевода Sc в раствор была применена роданидная экстракция. В результате получен оксид скандия чистотой 99,6% с выходом 69,5%. Если эта схема экономически оправдана, то возможно ее применение и для других продуктов, в частности для органогенных глин из районов бокситовых месторождений.

Ежегодно на поверхности Земли накапливается огромное количество органического углерода, главным образом в виде почвенных гумусовых кислот, среди которых выделяют гуминовые и фульвовые. Влияние таких кислот на процессы выветривания горных пород и последующую миграцию элементов, в том числе из рудных отложений, несомненно. Благодаря взаимодействию функциональных групп с ионами металлов происходит формирование комплексных соединений, ускоряется разложение силикатных и других минералов; одни элементы выносятся, другие – накапливаются, вплоть до промышленных концентраций в форме устойчивых новообразованных или акцессорных минералов.

Экзогенным процессам обязаны своим появлением многочисленные месторождения алюминия, железа, никеля и других больших и малых элементов. Изучение первых в результате разведочных и эксплуатационных работ достигло высокого уровня, чего нельзя сказать о малых (редких) элементах, содержание которых выражается десятками, реже – сотнями граммов на тонну. Концентрация органических кислот в водах сопоставима с концентрацией неорганических лигандов, способных суммарно воздействовать на всю гамму редких элементов. Такое воздействие изучено крайне слабо из-за сложности и разнообразия происходящих процессов, низких содержаний компонентов и несопоставимости лабораторных опытов с природными явлениями выветривания.

Механизм воздействия гумусовых кислот на горные породы в процессе латеритного выветривания и после сформирования бокситовых залежей рассмотрим с позиций Л.Н.Александровой (1980), которая с максимальной полнотой изложила состав органи-

ческих веществ в почвах и их трансформацию. Нами используются и новые данные, которые появились в печати за последние 20 лет.

Согласно Александровой, основная масса сухого вещества растительных остатков состоит из углеводов и лигнина. Примесь зольных элементов в таких остатках составляет 1-10%. Минимум падает на древесину, максимум – на травы и водоросли. В составе золы доминируют калий, кальций, кремний; в небольших количествах присутствуют фосфор, сера, хлор.

Углеводы – это полиоксиальдегиды или полиоксикетоны с эмпирической формулой $(CH_2O)_n$. Главная масса их во всех растительных остатках представлена полисахаридами (крахмал, целлюлоза, пектин и др.).

Лигнин относится к классу ароматических соединений. Элементарный состав его следующий (в % на сухую беззольную массу): С 60-66, Н ~ 6, О 28-34, N 1. Основной структурной единицей лигнинов травянистых растений являются остатки мономеров п-кумарилового спирта. С бензольным ядром лигнина связаны его основные функциональные группы: метоксильные (15-21%), гидроксильные (1-8%) и пропановая боковая цепь. Первые две группы находятся как при бензольном кольце (фенольные), так и в пропановом остатке (спиртовые). В боковой цепи содержатся карбоксильные группы (лактонные, кетонные и альдегидные группировки). Поступающие в почву высокомолекулярные органические соединения подвергаются сложным превращениям, с преобладанием процессов гумификации и минерализации. Термином «гумус» Александрова называет лишь ту часть органических веществ, которая потеряла анатомическое строение исходных растительных остатков и подверглась в почве гумификации. В составе гумуса различают: вещества исходных органических остатков – 5-20% (углеводы, протеины, лигнин и др.), промежуточные продукты разложения – 1% (протеиды, аминокислоты, поли- и монофенолы и др.) и гумусовые вещества – 80-95% (гуминовые и фульвовые кислоты, их соли и сорбционные комплексы). Проценты указаны на сухую беззольную массу. В торфе преобладают исходные органические остатки – 35-85%. В зависимости от типа почв и условий гумификации элементарный состав гуминовых (1) и фульвовых (2) кислот изменяется в следующих пределах (%):

	1	2
C	52-62	41-49
H	3-6	4-5
O	31-39	47-52
N	2-5	2-4

По современным представлениям, гуминовые кислоты – это группа близких по свойствам высокомолекулярных оксикарбоновых кислот переменного состава и строения; их молекулярная масса зависит от вида сырья и способа получения. Основным элементом их структуры являются ядра из 2-6 конденсированных ароматических колец, включающих также гетероатомы кислорода, азота, иногда серы. На периферии ядер, а также в боковых цепях имеются функциональные группы (карбоксильные, фенольные, кетонные, альдегидные и другие). Такие ядра могут быть соединены между собой кислородными, метиленовыми, ацетиленовыми мостиками и другими относительно слабыми связями (участками неароматического характера), а также ионами поливалентных металлов. Разрыв таких связей приводит к снижению молекулярной массы гуминовых кислот и их превращению в фульвовые и другие поликарбоновые кислоты.

В структуре фульвовых кислот сохраняются 2-6-членные ароматические ядра, включающие такие же гетероатомы и функциональные группы, что и у гуминовых кислот. Отличием их является относительно высокая обогащенность карбоксильными и фенольными группами, поэтому в ряду гумусовых кислот они выделяются повышенной кислотностью и растворимостью (Околелова, 1992).

Из-за высоких значений констант диссоциации карбоксильных групп (pKa 2,24-4,92) гуминовые и фульвовые кислоты можно отнести к сильным и рассматривать их как полиэлектролиты или полифункциональные хелатообразующие катионообменники. При адсорбции таких кислот на поверхности гидроксидов железа возможно образование межмолекулярных связей.

Исследования М.Кумара и Б.Прасада (1988), А.И.Карпухина и др. (1993) показали, что комплексы фульвовых кислот (ФК) с Fe^{2+} и Fe^{3+} образуются при pH даже более низких, чем pH растворов самих ФК. По данным Т.Хундта и Ч.О'Мелья (1988), фульват алюминия, в зависимости от pH среды, может находиться в форме мономера, «малого», «среднего» и «большого» полимера или (при pH>5,5) осадка состава $Al(OH)_3Ф$ (где Ф – фульват-ион). В свою очередь, Р.Д.Ярцевой и др. (1972), Г.М.Варшал и др. (1988) было показано, что в системах с РЗЭ осадкообразование фульватов происходит при pH значительно более низком, чем pH осаждения гидроксидов: иттербия – при pH 1,6; иттрия – 2,8; церия – 3,8. Растворимость фульватов этих элементов при pH<6,0-6,5 ниже, а при более высоких pH – выше, чем соответствующих гидроксидов. Причина такого поведения объясняется комплексообразованием РЗЭ с низкомолекулярной фракцией фульвокислот. Состав осадков фульватов соответствует эквивалентному соотношению металл:кислота, равному 1:1; оно существенно возрастает при pH>6,5 в связи с гидролизом фульватов и образованием гидроксофульватов и гидроксидов РЗЭ. Наши эксперименты (Стряпков, 2000) также показали, что взаимодействие ФК с ионами РЗЭ при pH 3,0-3,1 соответствует наблюдениям Кумара и Прасада. Прочность комплексов скандия с ФК выше по сравнению с таковыми для иттрия и лантана. Характерные для скандия многолигандные (анионные) комплексы не склонны к агрегации. О высокой прочности их свидетельствует сдвиг pH начала гидролиза в более щелочную область. Константа устойчивости ($lg\beta_1$) комплекса Sc^{3+} с некоторыми органическими кислотами следующая: 4,5 (адипиновая); 3,7 (аспарагиновая) и 5,1 (фульвовая). Наиболее близкими к фульватным являются комплексы с насыщенными дикарбоновыми кислотами (малоновая, янтарная, адипиновая) и гидроксикарбоновой винной кислотой. У этих реагентов повышенная (в сравнении с одноосновными кислотами) константа диссоциации по первой ступени (pKa,1 2,86-4,42); две COOH-группы этих кислот расположены на некотором удалении друг от друга, чем затруднено образование замкнутых циклов.

Если реагенты имеют две и более близко расположенные карбоксильные группы, то прочность комплексов существенно повышается; наименее прочные комплексы с монокарбоновыми кислотами (муравьиная, уксусная, масляная и др.). Гидроксильные и фенольные группы оказывают меньшее влияние на комплексообразование, а первичные аминогруппы – значительное. Расчеты показывают, что начало образования комплексов скандия, иттрия, лантана приходится на концентрацию фульват-иона 10^{-6}-10^{-7} М. Содержание ФК в природных водах выше: 10^{-4}-10^{-5} М. В монофульватные высокодисперсные комплексы при верхней границе концентрации будет связано около 50% лантана, 80% иттрия и более 90% скандия. При большей концентрации ФК возможно появление в локальных участках растворимых анионных комплексов скандия и иттрия.

Наше изучение комплексообразования редких M^{3+} с высокомолекулярными природными кислотами позволяет сделать вывод, что равновесие в системах со скандием устанавливается практически через 3-4 часа, а в системах с иттрием и лантаном – медленнее. Лимитирующей стадией, скорее всего, является пленочная диффузия, так как при увеличении концентрации РЭ в растворе равновесие достигается быстрее.

Гумусовые кислоты химически неустойчивы; под действием света и кислорода протекает ряд реакций, приводящих к накоплению пироксидов, разветвлению цепи и распаду макромолекул с образованием смеси низкомолекулярных поликарбоновых кислот и в конечном счете - углекислого газа. Низкомолекулярные формы достаточно устойчивы. Гуминовые и фульвовые кислоты не разрушаются в растворах и сухих пре-

паратах при нагревании до 100° С. Разрушение периферической части молекул и процессы декарбоксилирования начинаются при 280° С и наиболее интенсивно протекают при 370-375° С. Деструкция заканчивается разрушением ароматической части молекул при 440-450° С (Александрова, 1980).

В приповерхностном слое почв непрерывно и одновременно протекает синтез органических соединений и разложение их; устойчивые продукты (преимущественно в виде солей) взаимодействуют друг с другом и минеральной частью почв. В зависимости от климатических условий в почвах устанавливается определенное соотношение гуминовых и фульвовых кислот, как правило, в пределах 0,5-2,0 (Черников, 1992).

Гуминовые кислоты, накапливаясь в почве, практически не мигрируют, тогда как фульвокислоты легко перемещаются по почвенному профилю и в свободной форме, и в форме солей. По наблюдениям В.В.Добровольского (1973), в черных почвах Восточной Африки фульвовые кислоты преобладают над гуминовыми, причем вниз по профилю соотношение увеличивается. В нижней части профиля фульвокислоты наиболее окисленные и с меньшим содержанием углерода.

Смена влажных и сухих сезонов с переувлажнением почв и их высыханием угнетающе действует на древесную растительность, но благоприятствует произрастанию высоких злаков. Именно они и поставляют в почву большую часть органического материала. Реакция черных почв колеблется от слабощелочной до слабокислой. Важную роль в формировании таких почв играет плоскостной смыв в разного рода депрессии – и крупные, и мелкие. Автор заключает, что черные почвы не являются глинистым элювием, а образуются на переотложенных продуктах выветривания и почвообразования, смешанных с обломками свежих минералов и вулканических горных пород. Сорбционная способность глинистых минералов в автоморфных красных почвах сильно ограничена из-за оклюдированной окиси железа. В процессе формирования черных почв происходит освобождение минералов от такого железа. Эти выводы Добровольского согласуются с нашей версией о том, что в триаде Al-Sc-Fe (на примере бокситовых месторождений Казахстана) первым в связи с органическими кислотами выносится железо, а последним – алюминий.

Конкретные данные по содержанию гумуса в почве на делюво-элювии долерита из района Лесной Гвинеи приводят И.П.Герасимов и А.И.Ромашкевич (1964). Авторы выделяют три горизонта в такой почве (Какони, лесостепь с густыми зарослями кустарника:

А (0-30 см) – верхняя часть активной зоны почвообразования с видимым накоплением гумусовых веществ; структура комковатая, окраска темно-бурая.

В (30-150 см) – нижняя часть; как и в зоне А, текстура первичной породы утрачена; видимого гумуса здесь нет; красно-бурый глинистый материал, комковатый, без конкреций.

С (со 150 см) – малиново-красная зона литомаржа с сохранившейся структурой долерита, местами с обломками этой породы.

Ниже 300 см – слаборазрушенный долерит. В табл. 8.2.1 и 8.2.2 показано содержание гумуса в почве и химический состав ее. Герасимов и Ромашкевич называют эту почву латеритной.

Нас привлекают следующие сведения. Горизонт С, по авторам, представляет собой зону латеритизации. Лабрадор (основной плагиоклаз) полностью превращен в гиббсит с размерами пластинчатых кристаллов от 0,01 до 0,04 мм. Пироксены разрушены. На их месте выделились окислы и гидроокислы железа. В горизонте В глинистые минералы (галлуазит, каолинит) и гиббсит покрыты пленками гидроксидов железа; наблюдаются многочисленные кристаллы (0,01-0,02 мм) гетита и гематита, а также мелкие сильно окисленные зерна магнетита. В горизонте А много тонкодисперсного гумусо-железистого материала, который сильно маскирует минералы глин, окрашивая их в бурый цвет. Мелкие конкреции состоят из гетита и гематита с примесью

Таблица 8.2.1

Содержание гумуса и обменных катионов в лесной латеритной почве на коре выветривания долерита (Герасимов и Ромашкевич, 1964)

Горизонт	Глубина, см	Гигроскоп. влага	pH	
			Водный	солевой
A	0-10	3,99	6,29	5,50
B	100-110	2,89	5,13	4,23
C	300	1,45	7,12	5,60

Горизонт	Гумус по Тюрину, %	Обменные катионы, мг-экв на 100 г почвы			
		Ca^{2+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	H^{+}
A	6,15	3,88	1,60	0,23	0,04
B	2,75	1,22	0,30	0,99	0,05
C	0,88	2,68	0,77	-	-

Таблица 8.2.2

Валовой химический состав лесной латеритной почвы на коре выветривания долерита, в % на прокаленную навеску (Герасимов и Ромашкевич, 1964)

Горизонт	Глубина, см	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2/R_2O_3*
A	0-10	47,22	17,43	29,70	0,83	0,55	1,97
B	100-110	45,35	17,09	34,92	0,61	0,50	1,66
C	300	22,86	36,58	36,50	2,07	1,11	0,66
Порода		53,75	11,18	16,18	9,52	5,85	3,88

* молекулярное отношение

каолинита.Часть конкреций связана с окислением магнетита. В этом горизонте, как и в нижележащем, много фитолитарий разнообразных форм, остатков разложившихся растительных тканей и углистых включений. Порозность обоих горизонтов высокая. Активные процессы в них – за счет гумусовых кислот.

Кремневый модуль выше каолинитового (0,85) только в горизонте С. Он равен здесь 1,60; в горизонтах В и А соответственно 0,77 и 0,63. Низкие цифры свидетельствуют, что горизонты В и А не отвечают профилю латеритного выветривания. Возможно, пишут Герасимов и Ромашкевич, что горизонты В и А являются вторичными, т.е. наложенными на уже развитую ранее нижнюю латеритную кору. Постепенный смыв верхних слоев латеритной почвы обнажает более глубокие горизонты выветрелых пород. На них снова происходит активное почвообразование. Выветривание горных пород и смыв тонких продуктов являются смежными процессами, а с учетом развития почв и при обилии гумуса в них становится понятной и миграция основных и редких элементов. За счет гуминовых и фульвовых кислот в почвах происходит вытяжка ряда элементов из кор выветривания с дальнейшим механическим и химическим переносом материала при очередном смыве. Так как эти процессы многократно повторяются, то в случае благоприятного захоронения таких продуктов формируются органогенные глины с высоким содержанием редких элементов. Латеритное выветривание глубоко вскрывает породообразующие минералы, поэтому его сочетание с активными почвенными процессами является обязательным фактором в образовании таких глин.

Приведенные выше данные можно дополнить составом гумуса из тропических почв Бразилии (Чичагова, 1964). Рассмотрим три разреза: №№ 24, 28 и 39. Первые два были заложены в районах тропического климата (около Кампу-Гранди и Сан-Паулу), а последний – в районе семиаридного климата (пос. Патос на северо-западе Бразильского

нагорья). Количество осадков в них разное – около 1500 мм и 600-800 мм в год. Средние годовые температуры в пределах 21-25° С и 25-27° С соответственно. Дождливые сезоны чередуются с засушливыми.

Разрез 24 (серадос – так называют безлесное или слабооблесенное пространство, травянистая растительность которого несет черты ксероморфизма) – латерит на базальте; однообразная суглинистая толща бурой окраски, в сухом состоянии глыбисто-комковатая, с мелкими конкрециями.

Разрез 28 (пастбище): 0-150 см – суглинок с гумусом; окраска от желтой до красной (внизу); структура глыбисто-комковатая; 200-300 см – переход суглинка в фиолетово-красноватые латеритные продукты выветривания гнейса.

Разрез 39 (под агавами) – представлен толщей кирпично-красного суглинка на граните. В этой части Бразильского нагорья распространены ландшафты каатанги – территории с редкой ксерофитной растительностью. В короткие дождливые периоды растительность бурно развивается, а в длительные засушливые – увядает. Почвы и коры выветривания маломощны, скелетны и каменисты. Содержание гумуса и его групповой состав в приведенных разрезах показаны в табл. 8.2.3 и 8.2.4.

Как видно из этих таблиц, содержание гумуса даже в тропических почвах невелико и в нем преобладают фульвовые кислоты, рыхло связанные с полуторными окислами и с кальцием. Эти кислоты подвижнее, чем гумусовые, и их влияние на коренные породы с зоной выветривания несомненно большее. Значительное содержание негидролизуемого остатка указывает на связь большого количества гумусовых веществ с минеральной частью почвы.

Две рассмотренные статьи написаны географами. Термин «латерит» применяется ими в более широком смысле, чем это принято в геологии и геохимии.

Молекула гуминовых кислот, по Александровой, содержит ароматические группировки с кислородсодержащими функциональными группами полярной природы, водород которых способен замещаться катионами оснований. Установлены следующие группы, разные по своей природе: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные, хинонные и сульфоновые. Реакционную способность гуминовых кислот обеспечивают карбоксилы(-COOH) и фенольные гидроксилы(-OH). Количество первых, способных к обменному поглощению катионов в почвах, возрастает от кислой среды к щелочной. Многоступенчатая диссоциация карбоксильных и фенолгидроксильных групп приводит к тому, что при разных pH их реакционная способность различна. Многоступенчатой является также ионизация как карбоксилов, так и фенольных гидроксилов.

Гуминовые кислоты подвергаются в почве непрерывной трансформации – переходят от «молодых» к «зрелым» с изменением деталей строения молекулы. В первых повышенное содержание фенольных гидроксилов, в «зрелых» - карбоксилов. При взаимодействии гуминовых кислот с минеральной частью почвы катионы взаимодействуют не с целой молекулой, а с ее отдельными фракциями, разными по элементарному составу. Подобное «отвлечение» имеет место и при сорбции гуминовых кислот на поверхности глинистых минералов.

Фульвокислоты отличаются от гуминовых более низким содержанием углерода, растворимостью в воде, минеральных кислотах, во многих разбавленных щелочных растворах и более значительной способностью к кислому гидролизу. pH растворов этих кислот в воде находится в пределах 2,8-3,5. Фульвовые кислоты, как и гуминовые, содержат ряд кислых функциональных групп. В основном это карбоксильные и фенолгидроксильные, водород которых может замещаться на металл. Преобладают последние. В целом сумма кислых таких групп выше, чем в гуминовых кислотах, и колеблется в пределах 800-1250 мг-экв/100 г (на сухое беззольное вещество). В фульвокислотах различают три категории кислых групп, которые ионизируются при разных pH – от <2 до >10 (сульфоновые, карбоксильные, гидроксильные).

Таблица 8.2.3

Содержание гумуса и азота в почвах (Чичагова, 1964)

Разрез	Глубина, см	Гумус по Тюрину, %	С орг, в % от веса почвы	N общий, в % от веса почвы	C:N
24	0-20	2,80	1,64	0,17	9,6
	100-110	1,92	1,11	0,15	7,4
28	0-20	2,88	1,68	0,16	10,5
	100-110	1,94	1,09	0,07	15,5
39	0-10	2,17	1,26	0,14	9,0
	90-100	0,73	0,43	0,10	4,3

Таблица 8.2.4

Групповой состав гумуса (Чичагова, 1964)

Разрез	Глубина, см	С орг. , в % от веса почвы	С фракции гуминовых кислот		
			I*	II**	сумма
24	0-20	1,64	9,3	7,3	16,6
	100-110	1,11	3,5	0,7	4,2
28	0-10	1,68	2,3	0,6	2,9
	100-110	1,09	1,4	0,6	2,0
39	0-10	1,26	8,2	1,1	9,3
	90-100	0,43	2,1	0,5	2,6

Продолжение таблицы 8.2.4

С фракции фульвокислот*			С, остаток	$C_г:C_ф$
I*	II**	сумма		
30,2	3,0	33,2	44,7	0,50
32,0	4,5	36,5	44,4	0,11
22,4	3,0	25,4	48,0	0,11
23,0	3,0	26,0	38,5	0,08
17,3	0,8	18,1	54,5	0,52
11,8	0,5	12,3	53,9	0,27

* I фр. – гумусовые вещества (ГК и ФК), рыхло связанные преимущественно с подвижными R_2O_3, а также с Са.

** II фр. – гумусовые вещества, более прочно связанные с минеральной частью почвы (предположительно с устойчивыми формами R_2O_3).

Молекулы гуминовых и фульвовых кислот однотипны по своей природе. Однако в последних алифатическая часть преобладает над ароматической. Она представлена аминокислотными и углеводными компонентами. Азотсодержащая часть фульвокислот значительно легче гидролизуется при действии минеральных кислот - на 70-75%, по сравнению с азотистой частью гуминовых кислот - 40-60%. До 70% от всей массы азота фульвокислот приходится на аминокислотные и аммонийные формы.

При разложении растительных остатков образуются и низкомолекулярные органические кислоты алифатического ряда – щавелевая, янтарная, уксусная и др. Их содержание в минеральных почвах составляет 3-15 мг/л. Они активно взаимодействуют с минералами почвы, разрушают кристаллические решетки и, образуя соли и комплексные соединения, мигрируют по профилю почвы. Процесс разложения органических остатков, поступающих в почву, включает два основных звена – минерализацию и гу-

мификацию. Конечными продуктами первого звена являются CO_2, H_2O, NH_3, а также (в зависимости от степени аэробиоза) ряд окисленных или восстановительных продуктов (R_3PO_4, R_2SO_4, RNO_3 – CH_4, H_2, N_2, H_2S, PH_3, где R – Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, NH_4^+). Корни растений разлагаются и минерализуются медленнее наземного опада вследствие наличия в них одревесневших тканей. Наиболее интенсивное разложение растительных остатков в почвах происходит в первые три месяца, особенно если почвы насыщены кальцием. В этих условиях усиливается и гумификация. Этим термином Александрова рекомендует называть лишь процесс образования гумусовых кислот – за счет трансформации промежуточных высокомолекулярных продуктов разложения. Гуминовые кислоты в свою очередь изменяются. Происходит их дальнейшая ароматизация и гидролитическое расщепление. Они сорбируются и взаимодействуют с минеральной частью почвы. Окислительное кислотообразование – одно из основных звеньев гумификации. Предполагается, что оно идет по типу C→COH→CHO→COOH, т.е. в первую очередь формируются карбоксильные функциональные группы.

Отдельные фракции гуминовых кислот осаждаются катионами разной валентности. От новообразованных гуминовых кислот при взаимодействии с минеральной частью почвы отщепляются фульвокислоты. По мере «старения» в молекулах гуминовых кислот увеличивается % кислорода, но уменьшается % азота, возрастает не только количество карбоксилов, но и соотношение между ароматической и алифатической ее частями. Постепенно реакции окисления и дегидратации молекул затухают – начинается разрушение ароматического ядра. Одновременно с трансформацией молекул в почвах развиваются и процессы их частичной минерализации. Основными реакциями становятся гидролиз и оксиредукция. В конечном итоге они приводят к гидролитическому расщеплению молекулы, разрушению гетероциклических и ароматических группировок с образованием аммиака, воды и углекислого газа как продуктов полного окисления. Описанный механизм изменения органических продуктов в почве приводится на рис. 8.2.1.

Кислая реакция почвенной среды способствует развитию фульвокислот и уменьшению гуминовых. Оптимальная величина Eh в процессе гумификации находится в пределах 250-300 мв. При ее возрастании в два и больше раз усиливается окислительная минерализация продуктов разложения. Величина общей и удельной поверхности почвы оказывает свое влияние на гумификацию через сорбцию промежуточных продуктов разложения с образованием ряда нерастворимых в воде органических производных и их сорбцией на поверхности минералов почвы. Наиболее энергично сорбируются фракции «зрелых» гуминовых кислот.

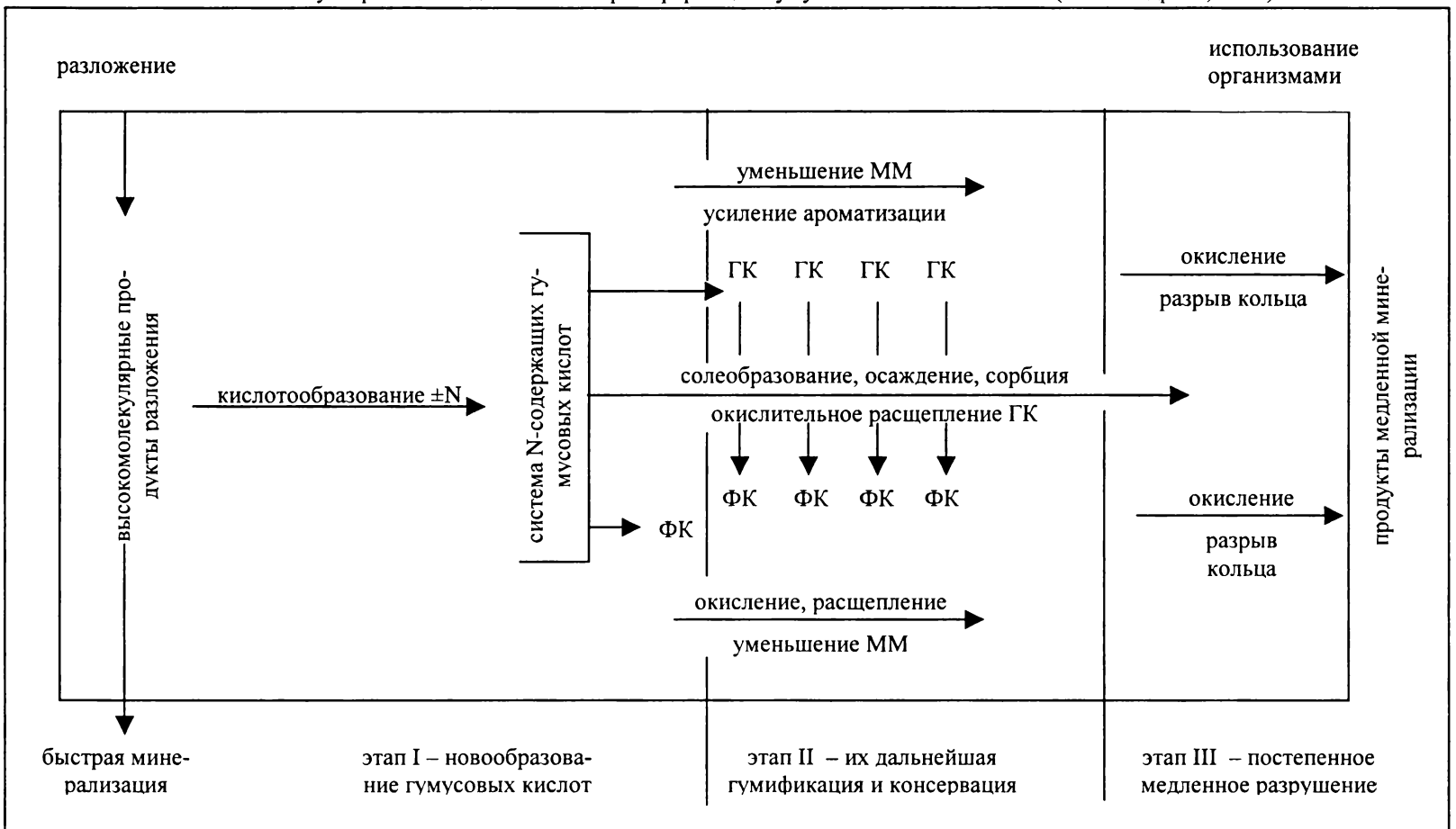
Во всех работах по геохимии подчеркивается, что каолинит является плохим сорбентом в силу его небольшой удельной поверхности по сравнению с другими глинистыми минералами. В свою очередь это объясняет его устойчивость в корах выветривания и минимальную вероятность разложения до свободных окислов. Подобное разложение, на которое неоднократно обращалось наше внимание, характерно для иллитов, т.е. минеральных образований с неустоявшейся кристаллической решеткой, промежуточных между гидрослюдами и каолинитом.

Присутствие в почве обменных катионов (Ca, Mg, Na, K) способствует образованию различных по растворимости гуматов и фульватов. В формировании сложных гумусовых производных участвуют также алюминий и железо. Их производные имеют разную подвижность, что и приводит в конечном итоге к разделению этих элементов. В числе металлов, связанных с различными компонентами органических кислот, находятся и редкие – Sc, Y, TR и др., геохимия которых в природных условиях изучена недостаточно.

Различают две основные категории реакций минералов с гумусовыми кислотами и высокомолекулярными продуктами разложения органических остатков: 1) с образованием органо-минеральных соединений, которые перемещаются по профилю почвы, и

Рис. 8.2.1

Схема гумификации и дальнейшей трансформации гумусовых веществ в почве (Александрова, 1980)



2) неподвижных. Минералы разлагаются под действием как кислот, так и их солей, растворимых в воде (разложение за счет обменных реакций). Еще в 1936 году У.Шпрингер (по Александровой) предложил различать гумусовые вещества в свободном состоянии, в рыхлой или прочной связи с Ca^{2+} и Mg^{2+}, с аналогичными связями в отношении Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} и гумусовые вещества в комплексной связи с минеральной частью почвы. В своей схеме разделения Александрова исходит из форм связи гумусовых кислот и их производных с минералами почвы. 1) Гетерополярная (ионная) связь – обусловлена электростатическим притяжением двух разноименно заряженных ионов или реакциями обменного характера, направленными на образование соединений с малой диссоциацией. 2) Координационная связь – образуются комплексные соединения при сочетании гетерополярной и гомеополярной (ковалентной) связей. Комплексообразователями в системе органо-минеральных производных гумусовых кислот служат медь, железо, марганец, алюминий и другие металлы. Они являются акцепторами электронов, а донорами служат отдельные фракции молекул гумусовых кислот. Комплексно-гетерополярные соли образуются по типу $(KA)^+B^- + X^+Y^- \rightarrow (KA)^+Y^- + X^+B^-$. Названные металлы находятся в почве преимущественно в виде аквакомплексов. Координационно связанные молекулы воды замещаются молекулами или ионами лиганда. Они непосредственно присоединяются к комплексообразователю и образуют внутреннюю сферу комплексных соединений. Одним из типов таких соединений являются хелаты. В их состав входят две или более донорных групп, в результате чего возникает циклическая структура, замкнутая координационными связями концевых атомов. 3) Третий тип связи – межмолекулярная (включает водородную и поляризационную). Образуются агрегаты, состоящие из минералов и сорбированных на их поверхности гумусовых кислот и их солей, а также агрегатов (ассоциатов) самих гумусовых веществ. За счет этого типа связи в почвах осуществляется адгезия и когезия, т.е. склеивание разнородных и однородных по своей химической природе тел – формируются сложные микро- и макроагрегаты.

Подведем итог. В любой почве образуются три класса органо-минеральных производных гумусовых кислот – гетерополярные соли (гуматы и фульваты щелочных и щелочноземельных металлов), комплексно-гетерополярные соли и адсорбционные комплексы. Не рассматривая в деталях первые, отметим только механизм их образования. Он сводится к обменной реакции между водородом кислых функциональных групп гумусовых кислот и катионами оснований (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}): $[\text{минеральный коллоид}]Ca^{2+} + R(COOH)_n \leftrightarrow [\text{минеральный коллоид}]\ 2H^+ + R\begin{matrix}(COO)_2Ca\\ \diagup\\ \diagdown\\ (COOH)_{n-2}\end{matrix}$.

Гуматы кальция выпадают в осадок с образованием на поверхности минералов пленки. В дальнейшем такая пленка дегидратируется и «упрочняется» за счет сил адгезии. Максимальное связывание оснований определяется реакцией среды и природой гумусовых кислот (табл. 8.2.5). Исследователи предполагают, что в кислой среде (pH<7) диссоциируют только карбоксильные группы, а в щелочной к ним добавляются и фенольные гидроксилы.

Таблица 8.2.5

Емкость обменной сорбции оснований гумусовыми кислотами, мг-экв на 100 г сухого беззольного препарата, при разных значениях pH (Александрова, 1980)

pH	ГК	ФК
4,5-6,5	300-400	200-500
6,6-7,7	400-600	500-600
7,6-8,5	600-700	600-800
8,5	700-1000	800-1200

Гетерополярные соли гумусовых кислот в силу различной растворимости дифференцируются по мощности почвенного профиля и претерпевают дальнейшие изменения с образованием сложных органо-минеральных производных.

Комплексно-гетерополярные соли имеют важное значение в почвах. К сожалению, взаимодействие гумусовых кислот с катионами алюминия и железа изучено слабо. Обсуждение же «гуматов» и «фульватов» этих металлов идет давно. Больше того, защищая хемогенную гипотезу образования бокситов, отдельные авторы ссылались именно на эти соединения, не рассматривая ни природу их, ни механизм образования, ни масштабы воспроизводства. Постараемся объективно определить место скандия, иттрия и редких земель в этом классе солей. Но вначале о главных элементах. Считается доказанным, что Al и Fe при взаимодействии с гумусовыми кислотами образуют комплексные соли, в которых эти металлы входят в состав анионной части молекулы и не способны к обменным реакциям. Александрова схематично представляет взаимодействие как вытеснение водорода из части кислых функциональных групп. В реакцию вступают катионы алюминия и железа в связке с гидроксилом, а не в «голом» виде – Al^{3+} или Fe^{3+}, существование которых в условиях бокситообразования весьма сомнительно. Водород карбоксильных групп замещается не полностью, поэтому в дальнейшем может вытесняться катионами щелочных и щелочноземельных оснований (Ca, Mg, Na, K). В наших пробах даже с большим содержанием органического углерода этих металлов очень мало; предполагаем, что остаточный водород карбоксильных групп может замещаться катионами скандия (а также иттрия и редких земель) в состоянии $Sc(OH)^{2+}$ (интервал его существования при pH 3-7 с максимумом при pH 5-5,5) или $Sc(OH)_2^{+}$ (в менее кислой области, с переходом в щелочную – при pH 4-8 с максимумом при pH 6-6,5). Важно также, что в составе анионной части комплексной соли нет железа, т.е. оно было вынесено раньше. Возможно, что скандий и близкие к нему иттрий и TR могут входить и в анионную часть комплексной молекулы, однако их содержание по сравнению с алюминием ничтожно мало.

Состав органогенных глин в современном их виде представлен гиббситом, каолинитом и комплексными солями. Последние включают в себя молекулы гумусовых кислот в сочетании с алюминием, скандием и другими редкими элементами. В процессе диагенеза комплексные соли распадаются. Металлы из их состава формируют свои гидроксиды. Каолинит же в органогенных глинах является терригенным. Обособившийся гиббсит в виде галек и стяжений не содержит в себе редких элементов. Находится ли скандий в составе комплексной соли или в форме гидроксида по типу бемита [$Sc(OH)_3$-H_2O=ScOOH], пока трудно ответить. Склоняемся к последнему варианту. В лучших наших пробах до 2000 г/т скандия, однако этого мало для точной диагностики его носителя. Это же относится и к иттрию, и к редким землям. У нас не было лабораторных условий для экспериментов по выяснению форм нахождения Sc, Y, TR в органогенных глинах. В этом плане сотрудники ВНИИХТа (А.А.Казаков и др.), работавшие параллельно с нами, не внесли ничего нового.

Органогенные глины в начальном состоянии представляют неуравновешенную физико-химическую систему. Постепенно вода отжимается (явление синерезиса), среда из окислительной превращается в восстановительную, происходит стабилизация минерального состава, в том числе за счет распада комплексных органо-минеральных соединений. Свободные гумусовые кислоты теряют свою агрессивность. Падает и роль их в качестве агентов в образовании сложных комплексов. Вначале отделяются функциональные группы, а затем распадается и ароматическая структура ядра. Вода в осадке из кислой становится щелочной – pH колеблется в пределах 6,5-8,5; с резким уменьшением свободного кислорода падает и Eh – с 200-400 мв до минус 150-300 мв. На этой стадии из небольшого количества закисного железа формируются и сыпь сульфидных минералов на древесных остатках, и мелкие конкреции в тонкой органогенной глине. В основном они состоят из пирита, в меньшей мере – из марказита. Воз-

можно, как об этом говорится в «Справочнике» (Минералы, 1960, т.1), марказит возникает в условиях слабокислой, почти нейтральной среды, т.е. на этапе позднего диагенеза. Несколько раньше, в кислой области (pH<5), формируются сфероидальные конкреции и крупные стяжения из гелей глинозема и небольшой добавки гелей кремнезема. Сложение таких конкреций-стяжений афанитовое. В центральной части они состоят на 90-95% из гиббсита и на 5-10% из каолинита; других минералов меньше 1%. На периферии содержание кремнезема в два раза выше – за счет примеси терригенного каолинита. Такая природа его подтверждается резким возрастанием TiO_2 от центра конкреции к периферии – с 0,05-0,10% до 1,0-1,1%. В трещинах усыхания наблюдается эпигенетический гипс.

Так как ни гумусовые кислоты, ни их производные с алюминием или железом не связаны с кристаллической решеткой глинистых минералов, то нет оснований подозревать изоморфизм редких и основных элементов на всем пути трансформации органического материала. Подчеркнем еще раз, что гумусовые кислоты в пределах большого интервала pH индивидуально действуют на элементы почвенного профиля, а не перемещают их оптом. Органогенные глины в итоге представляют собой весьма ценный накопитель отсепарированных редких элементов. А это – благоприятный фактор для их промышленного получения.

Кроме фактора среды (от сильно кислой до сильно щелочной) большое значение для осаждения и разделения элементов под влиянием гумусовых кислот имеет их соотношение с золями алюминия и железа. Впервые на это обратил внимание Аарнио в 1913 году. Было показано, что коагуляция золей железа ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) и гумуса происходит в пределах отношений от 1:3 до 1:0,2; для золя алюминия ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) и гумуса – от 1:30 до 1:1. Цифры подтверждают, что для золей железа возможности существования в растворах значительно шире, чем для золей алюминия. По наблюдениям Маттсона (1931), комплексы гумуса с $Al(OH)_3$ и $Fe(OH)_3$ в кислой среде заряжены положительно, а в щелочной – отрицательно. Их поведение зависит от концентрации реагирующих веществ и от pH среды. Железо-гумусовые комплексы обладают большей способностью к катионному обмену. Данные Маттсона приводим по работе Е.И.Соколовой (1968). В.В.Пономарева (1949) продолжила исследование условий миграции и осаждения в почвах коллоидных форм (золей) алюминия и железа. Важнейшие факторы здесь – соотношение в растворе ФК:R_2O_3 и степень разбавленности растворов. Чем больше величина отношения и больше разбавление растворов, тем подвижнее органо-минеральные комплексы. Для $Fe(OH)_3$ зона подвижности в 20 раз больше таковой для $Al(OH)_3$ – рис. 8.2.2.

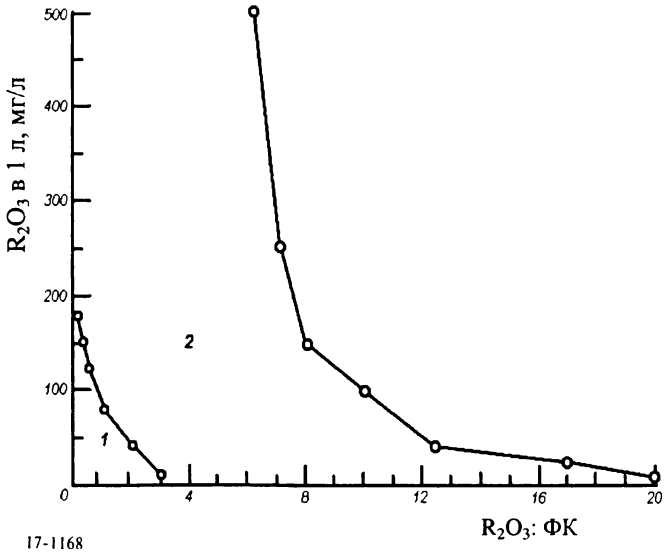


Рис. 8.2.2.
Поведение золей алюминия и железа в зависимости от соотношения с фульвокислотами и от концентрации раствора.
1 – зона подвижности $Al(OH)_3$;
2 – зона подвижности $Fe(OH)_3$

(по В.В.Пономаревой, 1949)

Эти данные Пономаревой полностью согласуются с наличием в природных условиях месторождений бокситов и многочисленных кор выветривания, практически не содержащих железа. Полное осаждение $Al(OH)_3$ в присутствии фульвокислоты наступает при pH 4,8 и отношении Al_2O_3:ФК от 4,2 до 1,7; для $Fe(OH)_3$ цифры следующие: pH 5-6; Fe_2O_3:ФК от 20 до 14.

В почвах влажных областей (латеритных, субтропических красноземах и др.) на минералы действуют не только фульвокислоты, но и гуминовые. При совместном действии этих кислот железо и алюминий из минералов-носителей освобождаются, по В.В.Пономаревой и Т.А.Николаевой (1964), более или менее одновременно. При содержании около 700 мг-экв R_2O_3 на 100 г гумусовых веществ образуются подвижные комплексные соединения. Они не выпадают в осадок даже при pH 5-6. В интервале 720-820 мг-экв R_2O_3 органо-минеральные комплексы переходят в осадок с высоким содержанием алюминия и низким – железа. Последнее остается главным образом в растворе. При дальнейшем повышении R_2O_3 до 870-940 мг-экв наблюдается резкий скачок осаждения железа и переход в раствор алюминия, особенно при R_2O_3>940 мг-экв (все цифры на 100 г гумуса). «В данном случае железо как более сильный комплексообразователь вступает в «конкурентные» отношения с алюминием, и его осаждение подавляет осаждение алюминия. Последний остается главным образом в растворе в комплексе с неосажденной фракцией органического вещества». Рассмотренные органоминеральные соединения, заключают авторы, имеют природу сложных внутрикомплексных анионов. Комплексообразование заканчивается при нахождении в осадке около 80% гумуса от внесенного.

Выводы Пономаревой и Николаевой имеют прямое отношение к геохимии основных и редких элементов в органогенных глинах, которые находятся в пределах бокситовых месторождений. 1. При большой величине отношения в растворе гумусовых кислот и полуторных окислов в осадок выпадают практически Al-комплексы с содержанием Al около 2000 мг-экв на 100 г органического вещества. 2. При уменьшении отношения содержание Al в комплексе падает, а Fe возрастает, «причем общая емкость связывания в осадок R_2O_3 становится более низкой и довольно постоянной – около 1000 мг-экв на 100 г органического вещества». 3. «В зависимости от содержания в растворе железа отношение между связываемыми в комплексный осадок Fe и Al изменяется от 0 до 3-3,5». 4. Fe и Al находятся в комплексах в достаточно прочной связи с гумусовыми кислотами. По данным авторов, Fe вытеснялось полностью из таких комплексов лишь при действии 5,0 н. H_2SO_4, а Al – при действии 1,0 н. H_2SO_4. 5. Около 10-20% гумусовых веществ в наиболее высокодисперсной фракции «не осаждаются полуторными окислами, хотя и связывают в комплекс не менее 750 мг-экв Fe (плюс неизвестное количество Al) на 100 г своего веса». Такие фракции способствуют активной миграции Fe и Al. 6. При взаимодействии гумусовых кислот с $CaCl_2$ авторы выяснили, что происходит четкое разделение на гуминовые и фульвовые кислоты. Первые выпадают в осадок, а вторые остаются в растворе и проникают в более глубокие горизонты почвенного профиля. Когда гумусовые кислоты действуют на полуторные окислы, такой дифференциации не происходит.

Если в вопросах взаимодействия почвенных кислот даже с такими металлами, как алюминий и железо (в коллоидной или ионной формах), далеко не все ясно, то это в большей мере относится к органо-минеральным комплексам с участием редких элементов. Скандий, по нашему мнению, будет образовывать комплексы при небольшом избытке гумусовых кислот, т.е. позиционно окажется ближе к Fe-комплексам. Этот элемент, как и его основные спутники алюминий и железо, находясь в анионной части молекулы или замещая водород функциональных групп, никаких признаков изоморфизма друг с другом не проявляют. Все они - наследники той ассоциации, которая была в материнских породах и сохранилась в новом или обновленном качестве в смысле своих носителей в продуктах зоны гипергенеза.

В разложении минералов горных пород принимают участие и низкомолекулярные кислоты – щавелевая, лимонная, винная и др. Их роль в миграции основных элементов выяснена пока слабо. Еще меньше данных о влиянии этих кислот на редкие элементы в условиях накопления и переноса бокситового материала. Возможно, в локальных участках они и проявляют себя, однако в сравнении с гумусовыми кислотами их роль слишком мала. О влиянии серной кислоты мы говорили выше. Она образуется при окислении пирита и энергично растворяет минералы железа и алюминия в бокситах, как это убедительно показал А.К.Гладковский на примере ЮУБРа.

Уникальную концентрацию скандия в органогенных глинах объясняем действием гумусовых кислот не на горные породы, а непосредственно на бокситы, с последовательным выносом из них железа, а затем и редких элементов в «сопровождении» алюминия. По нашей версии, изначальные латеритные бокситы Амангельдинской группы месторождений содержали алюминий, железо, титан, цирконий, скандий, галлий в соответствующей пропорции к материнским породам (коэффициент накопления около 2,5). В дальнейшем произошел значительный вынос железа из большей части залежей. Воздействие гумусовых кислот на обедненные по железу бокситы способствовало извлечению из них скандия и накоплению его в почвенном профиле. По мере смыва такого материала он накапливался на бортах и в ложе депрессий под прикрытием обеленных бокситовых пород.

Латеритное выветривание не создает условий для изоморфизма элементов. Каждый формирует свою решетку, за исключением тех, которые находятся в акцессориях. В присутствии ионов H^+ и OH^- однотипность соединений предсказуема – образуются гидроксиды алюминия, скандия, галлия. Гумусовые кислоты, воздействуя на гидроксиды, селективно разделяют их. После старения гидроксиды приобретают разные формы, отсюда и взаимодействуют с гумусовыми кислотами с разной скоростью.

Называть комплексно-гетерополярные соли с участием поливалентных катионов «гуматами» или «фульватами» нельзя, пишет Александрова, так как металл, находясь во внутренней сфере, не способен к реакциям солеобразования. Если же водород кислых функциональных групп не полностью замещен на основания, то «эти соединения проявляют себя как своеобразные металлогумусовые кислоты (железо- и алюмогумусовые)». Часть алюминия, находящегося во внутренней (анионной) сфере молекулы, может все-таки вытесняться катионом нейтральной соли ($CaCl_2$ и др.), что свидетельствует о двойственной природе этого металла, чего нельзя сказать о железе. Из анионной части молекулы оно не вытесняется другими катионами. В комплексе с гумусовыми кислотами находится разное количество металлов: Fe в пределах 50-150 мг, а Al – от 27 до 55 мг на 1 г гуминовых кислот; фульвовые кислоты связывают до 250 мг Fe и до 140 мг Al.

В природных условиях степень насыщенности гумусовых кислот алюминием и железом значительно ниже, однако с учетом продолжительности бокситообразования в миллионы лет и общий вынос этих металлов, и масштаб их разделения будут значительными. Перенос латеритного материала происходит главным образом механическим путем, хемогенный же вынос элементов является дополнительным фактором в процессе образования и накопления бокситов. Для скандия гумусовые кислоты проявляют себя в мобилизующей роли. Сильно мигрирует под их влиянием железо. Алюминий и галлий испытывают меньшее влияние, возможно с образованием устойчивых гидроксидов (для Al это гиббсит, для Ga – моногидроксид). Наш вывод в этой части не согласуется с утверждением Александровой: «Большинство исследователей отмечают меньшее количество железа, связываемого гуминовыми кислотами и фульвокислотами, по сравнению с алюминием». Чем ниже концентрация алюминия и железа, тем ниже pH образования их растворимых комплексов с гумусовыми кислотами. На единицу углерода фульвокислоты по сравнению с гуминовыми связывают больше железа и алюминия. Содержание ионов алюминия в природной среде значительно меньше со-

держания ионов железа, отсюда масштабы связывания последних в комплексные железогумусовые соединения будут превосходить аналогичные соединения алюминия (рис 8.2.3.).

В молекуле комплексных алюмо- и железогумусовых соединений (ионы металлов в виде $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)^{2+}$) «остаточный» водород карбоксильных и фенолгидроксильных групп может замещаться на любой обменный катион почвы. Подобная возможность, по нашему мнению, и привлекает ионы скандия, иттрия, редких земель, урана, тория, ванадия, которые в повышенных количествах присутствуют в пробах органогенных глин. В реакциях допускается участие и аминогрупп.

Миграционная способность у солей фульвовых кислот значительно выше, чем у солей гуминовых кислот. При высокой степени насыщения первых алюминием они переходят в твердую фазу, формируя многочисленные конкреции. Именно конкреции гиббсита высокой степени чистоты мы и собирали в органогенных глинах. Диагенетические процессы в таких глинах на месте их отложения в депрессиях завершают распад комплексных Al-гумусовых солей. В гиббситовых конкрециях нет скандия. Это, возможно, подтверждает то, что Sc-гумусовые соли далеки от насыщения этим металлом и не находятся в комплексе с Al-гумусовыми солями. Каждый из металлов в диагенезе полностью стабилизируется в своей гидроксидной форме путем старения.

Гуминовые и фульвовые кислоты в почвенном профиле на латеритной подложке характеризуются максимальной насыщенностью алюминием и железом. Сам латеритный процесс ведет к освобождению Al и Fe от связи с кремнием, а гумусовые кислоты переводят эти металлы в комплексно-гетерогенные соли и способствуют их миграции. Только благоприятное сочетание разнообразных факторов (климатических, геоморфологических, подходящих материнских пород и др.) и может привести к образованию бокситовых месторождений. Роль гумусовых кислот в переносе алюминия и железа несомненна, но она не главная, и ее не следует переоценивать. Что же касается скандия, то концентрация его в органогенных глинах является самой высокой по сравнению с другими видами природного сырья.

Под адсорбционными комплексами понимаются органо-минеральные продукты поглощения гумусовых веществ на поверхности минералов. Александрова выделяет три основные группы таких комплексов: алюмо- и железогумусовые, кремнегумусовые и глиногумусовые. Нас интересуют только первые, представляющие типичные хемосорбционные продукты. Они образуются за счет свободных связей на поверхности минералов с компонентами раствора. В этих комплексах преобладает минеральная основа и, по терминологии А.Е.Ферсмана, это типичные мутабильные вещества. Пути образования их различны и зависят от того, действие какой из «сторон» является главным. Возможна и взаимная коагуляция золей полуторных окислов и золей гумусовых кислот и их солей. Процессы дегидратации минералов железа и алюминия резко снижают хемосорбцию. Свободные функциональные группы гумусовой части, как и в рассмотренных выше комплексно-гетерогенных солях, способны к обмену свободного водорода на катионы разных металлов (остаточная емкость поглощения). Вывод Александровой о том, что гумусовые кислоты сорбируются минералами экстраламеллярно, т.е. на поверхности кристаллической решетки, является в настоящее время общепризнанным. Сорбция гуминовых и фульвовых кислот минералами почвенного профиля происходит в соответствии с уравнением Лэнгмюра. Общая масса таких кислот может составлять несколько процентов к навеске минерала. Глиногумусовые комплексы образуются в процессе склеивания (адгезии) поверхностей при дегидратации компонентов за счет межмолекулярных сил. Гумусовые вещества не могут проникать в межплоскостное пространство кристаллических решеток глинистых минералов из-за своих значительных размеров. В обобщенном виде органо-минеральные коллоиды в интересующей нас области указаны в табл. 8.2.6.

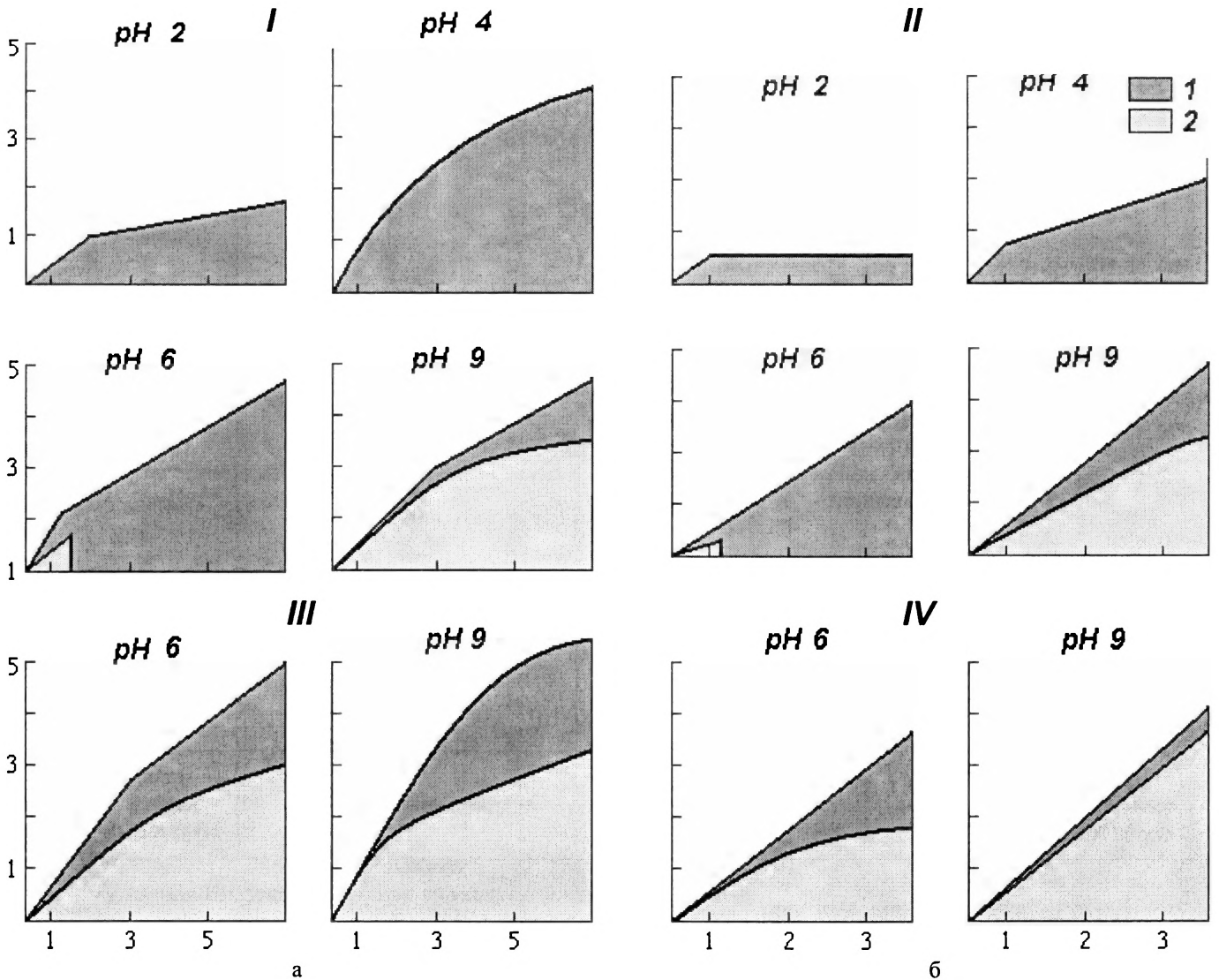


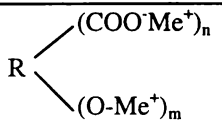
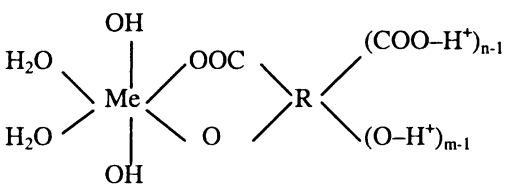
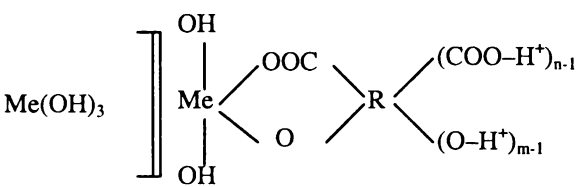
Рис. 8.2.3. Содержание Fe в железо-гумусовых (а) и Al в алюмогумусовых (б) соединениях при различных значениях pH.

По оси абсцисс – содержание Fe (а) и Al (б) в системе, мг на 10 мг углерода гумусовых кислот; по оси ординат – содержание Fe (I, III) и Al (II, IV), связанных с гумусовыми кислотами, мг на 10 мг углерода в Fe, Al – гумусовых соединениях. I – Fe-гуминовые, II – Al-гуминовые, III – Fe-фульватные, IV – Al-фульватные соединения. 1 – нерастворимые, 2 – растворимые.

Данные Э.М.Дорфман (1968) из книги Л.Н.Александровой (1980)

Таблица 8.2.6

Основные компоненты органно-минеральных коллоидов в почве
(Александрова, 1980)

Типы органно-минеральных производных	Главнейшие представители	Вероятные формы связи	Схемы строения	Устойчивость	Формы нахождения в почве
Гетерополярные соли	Свободные гуматы и фульваты	Ионная	 где Me – Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}	Легко меняют состав катионов за счет обменных реакций	Ассоциаты и микроагрегаты в порах, пленки на поверхности коллоидных и более грубых частиц почвы
Комплексно-гетерополярные соли	Алюмо- и железогумусовые кислоты и их соли с катионами сильных оснований	Координационная	 где Me – Fe^{3+}, Al^{3+}	Разрушаются при кислой (pH<4,5) и щелочной (pH>10) реакциях	Свободные коллоидные частицы, микроагрегаты в порах, пленки на поверхности коллоидных и более грубых частиц почвы
Сорбционные комплексы	Алюмо- и железогумусовые комплексы	Хемосорбционная	 где Me – Fe^{3+}, Al^{3+}	Разрушаются при кислой реакции (pH<3)	

В заключение раздела приводим содержание и состав гумуса красноземов и латеритных почв из книги М.М.Кононовой (табл. 8.2.7).

Подведем итог о формах нахождения скандия в бокситах и связанных с ними глинах. Таких форм, по нашему мнению, три. 1. Скандий в виде собственных высокотемпературных минералов. Они или обособлены, или являются механической примесью в акцессорных минералах и не полностью разложившихся породообразующих. 2. При полном разложении породообразующих минералов (слюды, амфиболы и др.) заключенный в них изоморфный скандий образует в латеритной коре свой гидроскид – $Sc(OH)_3$. Как установили еще в 1935 году Штерба-Бем и Мелихар, такой гидроксид очень мало растворяется даже в концентрированной щелочи. Дальнейшие исследования показали (Вейзер и Миллиган, 1938), что при т-ре >250°С $Sc(OH)_3$ переходит в ScOOH. По аналогии с минералами алюминия в бокситах (гиббсит, бемит, диаспор, корунд) допускаем, что образование моногидроксида скандия со структурой бемита может идти спонтанно при т-ре ниже 100°С, чему способствует длительное старение.

Таблица 8.2.7

Содержание и состав гумуса красноземов и латеритных почв под лесной растительностью (Кононова, 1963)

Почва, угодье и местоположение	Глубина взятия образца, см	С орг., %	N, %	C:N
Краснозем на андезито-базальте, Чаква	0-15	7,01	0,39	17,9
	35-40	1,15	0,06	19,2
То же	0-20	5,36	0,37	14,5
	20-40	1,25	0,07	17,9
Краснозем на гнейсе, Юньнань, КНР	0-10	1,54	0,15	10,3
	50-60	0,55	0,06	9,2
Горная латеритная гумусовая почва на гнейсе, ДРВ	12-22	6,32	0,45	14,0
	40-50	0,97	0,07	13,9
Латеритная почва на базальте, там же	0-20	2,25	0,23	9,8
	20-30	1,59	0,15	10,6
	40-50	1,16	0,10	11,6

Продолжение таблицы 8.2.7

Углерод отдельных групп, % от общего орг. С почвы				Автор
Гуминовые кислоты (ГК)	Фульвокислоты (ФК)	С ГК/ С ФК	ГК, извлекаемые 0,1н. NaOH из недекальцинированной почвы	
23,5	28,5	0,83	97,0	Н.П.Бельчикова
5,2	22,6	0,23	100,0	(1951)
14,1	21,7	0,66	100,0	Ню Цзивэнь
3,2	24,0	0,13	100,0	(1961)
12,3	30,5	0,40	79,0	Тот же
нет	27,3	-	-	
17,9	31,7	0,57	100,0	«
9,3	29,9	0,31	-	
6,2	34,7	0,18	100,0	«
	-			
-	-	-	-	

В органогенных глинах с гиббситом и каолинитом также вероятно существование гидроксида скандия, появление которого обязано распаду комплексных гетерополярных солей. Чем однороднее становится органогенная глина по мере удаления из нее лигнита и конкреций гиббсита, тем содержание скандия возрастает. Выделить же тонкодисперсный каолинит из органической части невозможно. Как показал анализ слоистых образцов, в каолинитовых прослоях очень мало скандия, в гиббситовых прослоях его практически нет, а в органогенных – сотни и даже тысячи грамм на тонну. 3. Третьей формой существования скандия считаем его изоморфизм с алюминием, но не по принципу $Sc^{3+} \rightarrow Al^{3+}$, а по принципу замещения гидроксильных ионов в интервале 4,5-6,5 pH при образовании шамозита: $Sc(OH)^{2+} \rightarrow Al(OH)^{2+}$ или $Sc(OH)_2^{+} \rightarrow Al(OH)_2^{+}$. Первая схема отражает замещение в более кислой области, а вторая – ближе к нейтральной. При pH~5,5 равновероятно существование и тех, и других ионов.

Скандий проявляет более основные свойства по сравнению с алюминием, во многих отношениях напоминает иттрий и редкие земли. В силу своей специфики быстрее гидролизуется, чем ионы лантанидов. Ионы скандия типа $Sc(OH)^{2+}$ или $Sc(OH)_2^{+}$, присоединяя в латеритной коре ионы гидроксила, как раз и будут формировать гидроксид. Если же учесть, что указанные ионы окружены молекулами H_2O, то их переход в $Sc(OH)_3$ неизбежен и одновременно исключает их изоморфную смесимость с ионами алюминия или железа. Утверждение о том, что в зоне гипергенеза Sc^{3+} замещает Al^{3+} при формировании минералов свободного глинозема, всего лишь допущение, никем не доказанное. Сорбция $Sc(OH)_3$ или ScO(OH) на поверхности минералов железа (главным образом гематита) вероятна, но это не меняет существа нахождения гидроксида в бокситах. На гиббсите же и его производных (вплоть до корунда) такая сорбция вряд ли возможна. Стабилизация минералов железа и гидроксида скандия начинается и заканчивается раньше, чем окончательно сформирует свою кристаллическую решетку гиббсит. Образование $Al(OH)_3$ происходит в интервале pH~5,0-11,0 с максимумом при pH 6,5-9,0; в щелочной области резко преобладают ионы $Al(OH)_4^{-}$; для скандия pH 6,5 является средой равных возможностей существования ионов $Sc(OH)_2^{+}$ и гидроксида $Sc(OH)_3$; при pH 7,0 осаждение последнего резко преобладает, и растворимость наступает только в концентрированной щелочи. Все цифры сняты нами с графиков, приведенных в книге В.А.Назаренко и др. (1979). В более ранних работах указывалось, что $Sc(OH)_3$ полностью осаждается при pH 4,9-5,5 (Иванов-Эмин, Остроумов, 1944). Виккери (1955) уточнил, что при pH 5,5 еще идет образование основных солей.

Уже в своей «Геохимии» 1950 года, имея мало данных, Ранкама и Сахама правильно отметили, что в красной глине отношение Sc:Al почти равно среднему отношению, характерному для верхней части литосферы. Сохранение этого отношения на определенном уровне – от материнских пород до бокситов – подтверждает, что элементы находятся в парагенетической ассоциации; мы неоднократно подчеркивали также выдержанность отношения титана к алюминию в указанном ряду. Минералы титана в бокситах сейчас уверенно определяются рентгеновским методом, хотя раньше они фигурировали под общим названием «лейкоксен» с условной формулой $TiO_2 \cdot nH_2O$. Недалеко время, когда начнется и диагностика минералов с содержанием 0,1% и меньше.

Возможно, что конечной стадией старения гидроксида скандия в природных условиях является оксид. Долгое время исследователи сомневались, что в бокситах может быть аутигенный корунд. Сейчас этот факт признается всеми исследователями. В 1949 году К.Ф.Терентьева впервые доказала присутствие этого минерала в бокситах (район ст.Танкерыс, Казахстан).

Хотя скандий и образует нерастворимые оксалаты, фосфаты, карбонаты и фториды, присутствие которых допустимо в бокситах, но роль всех этих классов соединений ничтожно мала по сравнению с ролью гидроксидов скандия.

8.3. Сорбционные процессы с участием глинистых минералов алюминия и органических кислот

Способность почв к катионному обмену (КО) известна давно. Именно на этих образованиях процессы обмена изучены наиболее детально. Нас интересуют глинистые минералы, которые могут встречаться в бокситах. Размерность глинистых частиц, по разным источникам, от 0,005 мм до <0,001 мм в диаметре. Р.Е.Грим (1959) приводит следующие цифры емкости (в мг-экв/100 г): каолинит – 3-15; галлуазит, содержащий $4H_2O$, - 40-50; монтмориллонит – 80-150; иллит, хлорит – 10-40; для глин с органикой величина емкости порядка 100-500. В древних осадках, подвергшихся даже слабому метаморфизму, органические материалы скорее всего не могут иметь значительной емкости КО, уточняет Грим. По работе У.Ф.Брэдли и Р.Е.Грима (1965) добавим еще несколько цифр емкости КО: мусковит тонкозернистый – около 10 мг-экв/100 г; иллит – 20-35; иллит с хлоритом – около 18 и смешанно-слойный иллит с монтмориллонитом (по трем анализам) – 20-50. Обменная емкость зависит от многих факторов: pH среды, природы катиона, формы частиц и др. Определяющее значение имеет кристаллическая структура глинистых минералов. «Возможные положения сорбированных катионов, - пишет Грим, - варьируют в зависимости от структуры минералов, и, следовательно, значение энергии связи для данного катиона не остается постоянным для всех типов глинистых минералов».

В каолините, галлуазите, иллите, хлорите большая часть обменных катионов находится на краях частичек, т.е. там, где имеются некомпенсированные заряды; небольшая часть их размещается на спайной поверхности. Для монтмориллонита преобладает последний вариант размещения (~80%). Обменная способность органогенных глин контролируется в основном замещением водорода в их карбоксильных и гидроксильных группах. Выше эти вопросы рассмотрены подробно. Обмениваемые катионы легко удаляются из глинистых минералов при действии реагентов – в первую очередь те, которые находятся на краях частичек. Для удаления катионов, размещенных между слоями, требуется больше времени.

С уменьшением размера частиц каолинита, одного из основных примесных минералов в бокситах, емкость КО увеличивается. При 1-0,5 мк (10^{-6} м) она равна 3,8 мг-экв/100 г, при 0,1-0,05 мк возрастает до 9,5; то же для иллита: 20,0 (1-0,1 мк); 30,0 (0,1-0,06) и 41,7 при размере частиц <0,06. К величинам емкости, приводимым в литературе, надо подходить с большой осторожностью. В лабораторных условиях проверено влияние растирания частиц на величину КО (мг-экв/100 г): при 100 меш она равна для мусковита 10,5; биотита – 3,0; каолинита – 8,0 и монтмориллонита – 126; после растирания в течение трех суток емкость КО стала следующей: 76,0; 72,5; 70,4 и 238,0 (данные из книги Грима). Разрушаются структуры минералов, увеличивается количество свободных зарядов на периферии частиц.

В бокситах нет или очень мало хлорита, иллита, монтмориллонита, а каолинит, гематит и минералы свободного глинозема имеют очень низкие величины емкости КО в силу большой упорядоченности их кристаллических структур. Отсюда можно заключить, что редкие элементы (R^{3+}) не концентрируются на поверхности основных минералов-бокситов, а формируют свои минералы. Только на ранней стадии развития кор выветривания можно допустить заметную роль катионного обмена. Но уже на стадии перехода иллита в каолинит емкость КО, вероятно, резко снижается – до величин <5 мг-экв/100 г.

В органогенных глинах катионы R (Sc, Y и др.) концентрируются благодаря связям с гумусовыми кислотами. Подобная концентрация обязана наличию бокситов в подложке или других образований, обогащенных скандием по сравнению с материнскими породами. В слабокислых растворах при pH, близких к началу гидролиза R, на-

блюдается наилучшая сорбция; с добавлением органики она растет; начало ее смещается в более кислую область. Это подтверждает усиление ионообменных процессов за счет гуминовых кислот (до полной обменной емкости, обусловленной в основном содержанием карбоксильных групп). На поверхности глинистых частиц концентрация ионов R примерно в $5 \cdot 10^3$ раз выше, чем в растворе, находящемся в равновесии.

Увеличение содержаний фульвовых кислот в растворе приводит к снижению сорбции R на глинистых минералах: фульватные комплексы более подвижны и сравнительно легко перемещаются по профилю выветривания. Накопление ионов R на краях частиц глинистых минералов заканчивается образованием собственных R-минералов, в первую очередь $R(OH)_3 \cdot nH_2O$. По мере стабилизации вода теряется, а тригидроксиды трансформируются в моногидроксиды и оксиды. В деталях эти вопросы не разработаны даже в отношении $Al(OH)_3$. Причина – в разном толковании изменений от $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ до корунда. Неизвестны многие факторы природной среды, в том числе условия старения минералов зоны гипергенеза за длительные сроки, исчисляемые миллионами лет. Во многих странах редкометалльные месторождения, связанные с корами выветривания, успешно осваиваются. Несомненно, что роль таких месторождений для получения Sc, Y, TR, Nb и других РЭ будет только увеличиваться. «Конкурентами» могут быть техногенные отходы; их переработка для получения большого числа металлов диктуется в значительной мере экологическими соображениями.

8.4. Экспериментальные данные по выщелачиванию редких металлов (M^{3+})

Получение глинозема из бокситов высокого качества на заводах всего мира ведется по способу Байера (гидрохимическому). Он заключается в автоклавном выщелачивании бокситов оборотными растворами NaOH с последующим разложением (декомпозицией) алюмината натрия и извлечением глинозема. Скандий, иттрий и РЗЭ остаются в красном шламе.

Другой способ переработки бокситов, разработанный в СССР, основан на спекании их с известняком при 1300-1400°С; органика выгорает, получаются саморассыпающиеся Al-Ca-спеки. Эти спеки выщелачивают оборотным раствором соды. Из растворов после обескремнивания их выделяют $Al(OH)_3$ карбонизацией. Скандий и РЗЭ остаются в неразложившемся силикатно-кальциевом шламе.

Часто способы Байера и спекания комбинируют в параллельном или последовательном вариантах. Последний освоен на Павлодарском заводе (используются бокситы Аркалыкского и других месторождений региона с высоким содержанием SiO_2). Здесь красный шлам ветви Байера смешивается с известняком и содой, спекается и выщелачивается. Алюминатный раствор объединяется с раствором ветви Байера, а вторичный шлам, содержащий редкие элементы, направляется в отвал.

В любом из щелочных вариантов скандий не переходит в раствор и остается в неразложившемся остатке. По нашим данным на примере УАЗа, в затравочном и продукционном гидратах, различных содо-сульфатных продуктах, а также в глиноземе и металлическом алюминии скандия меньше 2г/т. Он ощутимо фиксируется только в продуктах, содержащих боксит в исходной или близкой к нему формах: в спеке его около 40 г/т, в шихте коррекционных бассейнов 20-25 г/т, в шламе диффузионного выщелачивания 50 г/т.

Из пробы боксита СУБРа после обработки ее раствором NaOH с добавлением 3% CaO был получен шлам следующего содержания, вес.% (Лавренчук и др., 1980): SiO_2 6,2; Al_2O_3 10,7; $Fe_2O_3^{o\cdot}$ 49,5; CaO 14,6 и Sc 115 г/т; минералы с Al_2O_3 в этом шламе такие: шамозит (13,2%), натродавинит (2,4), гидрогранат (29,8). Увеличение содержания скандия в шламах против бокситов около 2-х раз. Этот факт однозначно указывает,

что Sc не входит в минералы свободного глинозема. Связь с железом в форме гематита также не изоморфная, а парагенетическая.

В ИХТТ УрО РАН под руководством С.П.Яценко разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки получения из красного шлама богатого по скандию концентрата (рис. 8.4.1). Эта схема базируется на впервые полученных нами результатах (В.Н.Лавренчук) по концентрации скандия в магнитных продуктах. Добавлена лишь классификация материала по крупности. В отличие от наших экспериментов, когда разделение проводилось вручную, сотрудники института использовали приборы. Химический состав после разделения показан в табл. 8.4.1.

Таблица 8.4.1

Скандий в продуктах магнитной сепарации байеровского красного шлама (данные ИХТТ УрО РАН)

Материал	Содержание, вес.%					Sc, г/т	Выход %	Баланс	
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O			г/т	%
Фракция –0,10 мм	9,0	13,4	42,9	13,2	3,7	110	85*	93,5	100
Магнитный продукт	4,05	9,5	53,5	10,6	0,75	210	21	44,1	47,2
Немагнитный продукт	10,6	15,4	39,4	14,1	4,7	77	64	49,3	52,7

*15% падает на фракцию +0,10 мм.

На 21% магнитного концентрата приходится в балансе 47,2% скандия. На немагнитные продукты, которых в 3 раза больше, падает 52,7%. Совершенствованием магнитной сепарации и химической активации можно добиться повышения содержания скандия до 300-350 г/т при 60-65% Fe_2O_3.

Для перевода скандия в раствор из разного вида сырья обычно используют кислоты – азотную, серную или соляную. В настоящее время ведутся активные поиски реагентов, чтобы избежать применения кислот на глиноземных заводах или использовать их только для вскрытия богатых по скандию концентратов (>5%).

При восстановительной плавке красных шламов УАЗа или БАЗа с добавлением угля и известняка получают чугун и Al-Ca-шлак. Если последний выщелачивать, то повторится схема Байера – алюминатный раствор и вторичный шлам. Такой шлам пригоден для цементной промышленности, но вместе с ним потеряются редкие элементы. Скандия в нем около 250-270 г/т.

Для отработки технологии по извлечению скандия С.П.Яценко предлагает создать опытные установки (ОПУ) на обоих глиноземных заводах Урала. На УАЗе – с использованием магнитных продуктов, дальнейшей их обработкой разбавленной серной кислотой и ионообменным или экстракционным окончанием. На БАЗе – по отработке технологии перевода скандия в раствор из шлама с использованием бикарбоната натрия (рис. 8.4.2).

Наши эксперименты по выщелачиванию двух проб органогенных глин (Sc 160 и 70 г/т) с Аркалыкского месторождения также показали, что скандий остается в шламе. Использовался 20%-ный раствор NaOH к пробам без обжига их и прокаленным в разных режимах до 1000°С.

В начале 90-х годов во ВНИИХТ независимо от нас проводились технологические испытания по извлечению редких M^{3+} из органогенных глин Аркалыкского месторождения. Они были основаны на обжиге руды в течение одного часа при 550°С, выщелачивании огарка также в течение одного часа при Т:Ж=1:5 и содержании свободной серной кислоты в пульпе 50-60 г/л, отмывке кека горячей водой, фильтрации

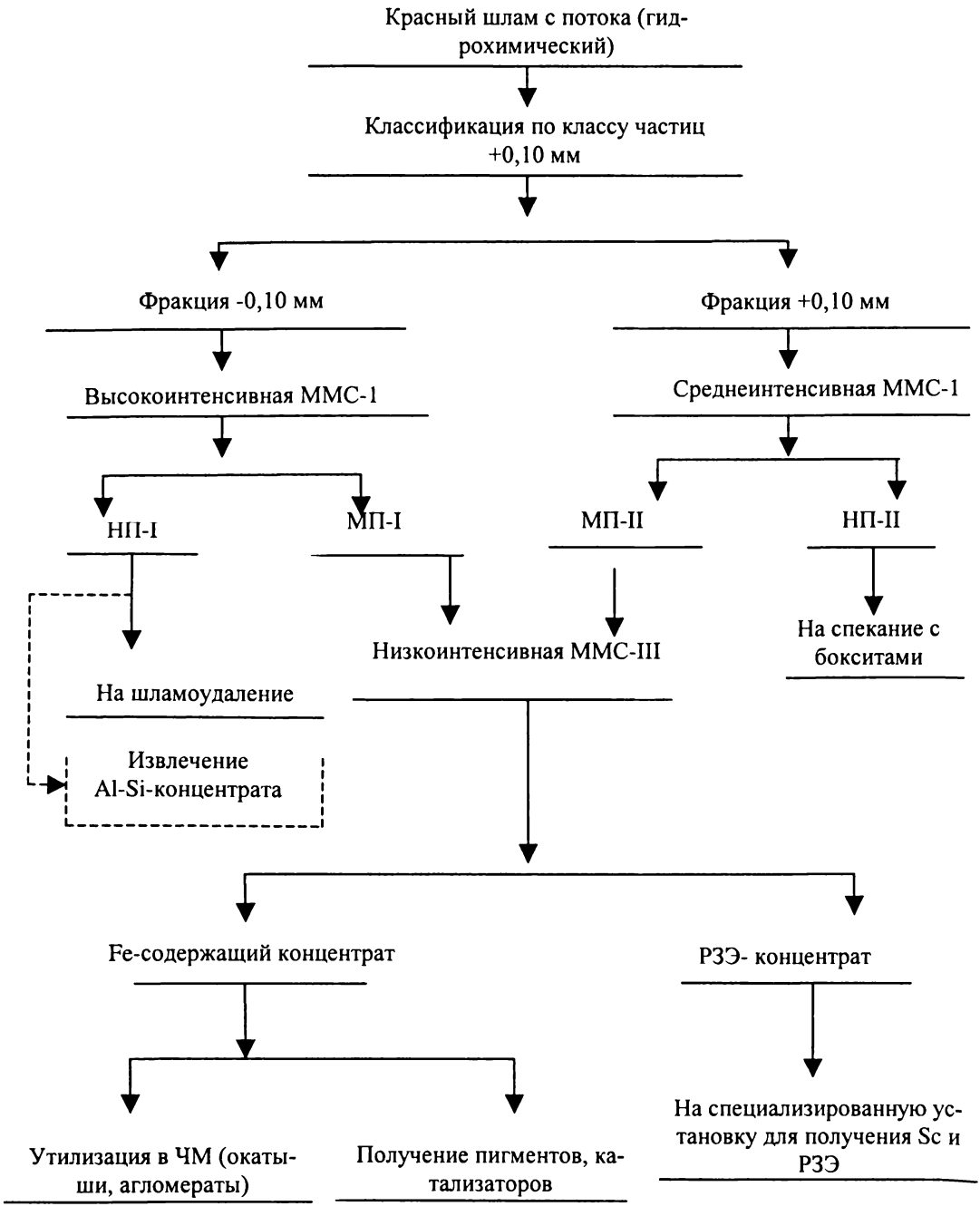


Рис. 8.4.1. Принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки получения богатого по скандию магнитного концентрата путем классификации и магнитного обогащения (ИХТТ УрО РАН).

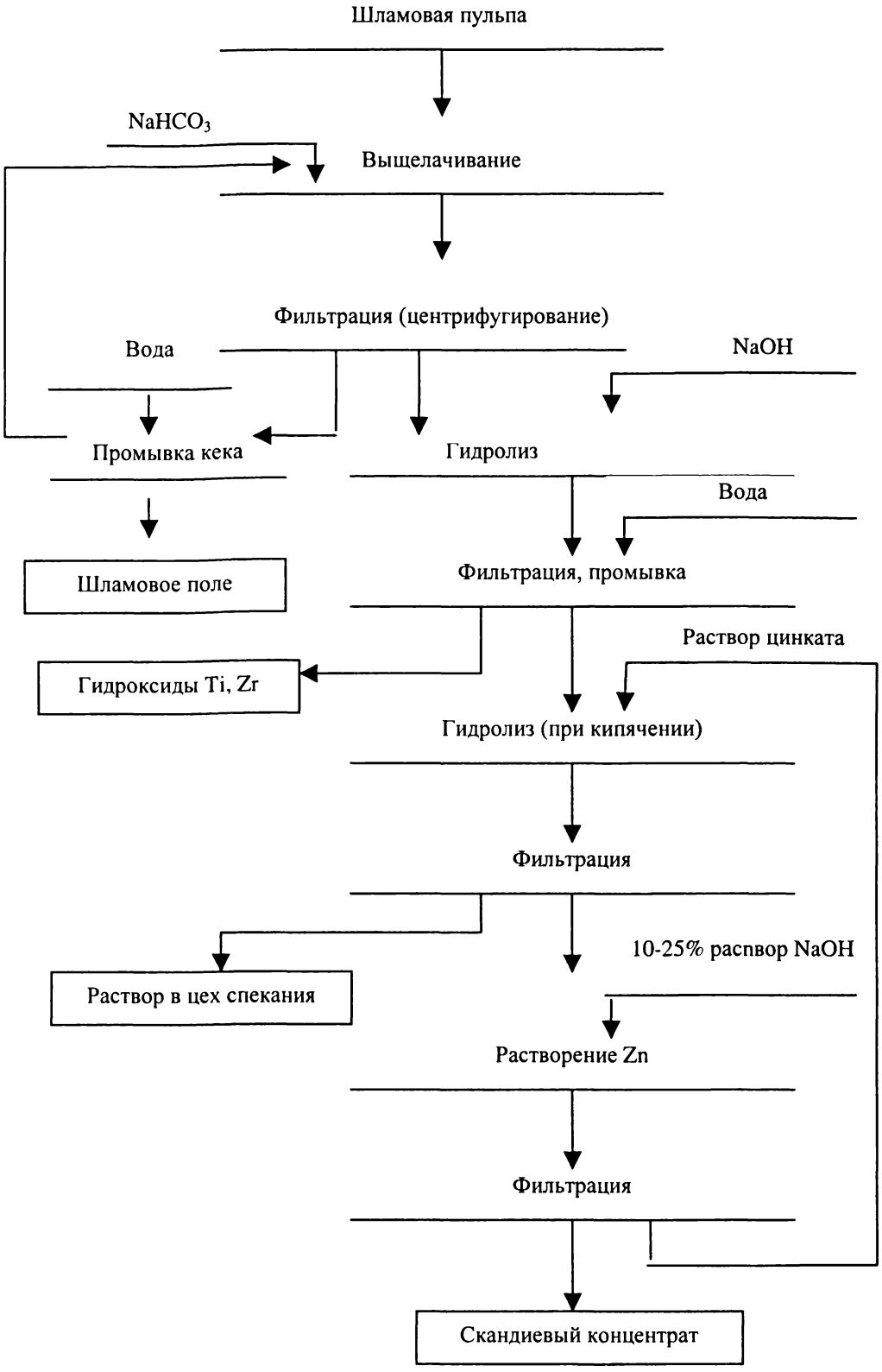


Рис. 8.4.2. Технологическая схема содощелочного получения скандиевого концентрата из красного шлама ОАО «БАЗ» (ИХТТ УрО РАН)

растворов и экстракционном извлечении редких металлов с получением их концентрата. При расходе кислоты 0,5-0,7 т на 1 т руды степень извлечения в раствор составила: скандия – 77-81%, иттрия и РЗЭ – 76-87%. В аналогичном варианте без предварительного обжига сырую руду выщелачивали в течение трех часов при 80°С и Т:Ж=1:5. В раствор было переведено 62-71% от содержания скандия при расходе 0,85-1,40 т серной кислоты на 1 т руды (данные взяты из отчетов А.А.Казакова, представленных в 1991 году в фонды СК ПГО – Кустанай).

На Целинном горно-химическом комбинате были проведены эксперименты по выщелачиванию органогенных бокситовых глин по технологии, близкой к применяемой для выщелачивания фосфатных руд. Пробы разлагали крепкими (400-500 г/л) растворами серной кислоты при 90-95°С в течение четырех-пяти часов. В раствор перешло до 95% редких M^{3+}. Исследования во ВНИИХТ и ЦГХК были направлены на максимальное извлечение РЭ, поэтому расход кислоты был весьма значительным. Во всех опытах отмечалась крайне плохая фильтрация кеков.

Наши данные по выщелачиванию пробы с органикой (Л-1) различными кислотами в течение одного часа при 100°С и Ж:Т=10:1 показаны в табл. 8.4.2.

Таблица 8.4.2

Результаты выщелачивания органогенной глины Л-1

Кислота	$C_{кисл.}$, М	Потеря массы, %	Переход в раствор (в % от исходного содержания)			
			Fe	Al	Sc	Y+TR
Соляная	1,0	13,4	-	5,1	16,6	11,0
	2,0	23,3	-	11,2	20,7	21,9
	4,0	23,7	-	19,5	30,1	23,6
	8,0	29,8	-	23,2	37,6	32,9
Азотная	0,8	7,1	12,1	2,5	37,4	44,1
	2,0	14,2	26,0	7,2	66,2	70,7
	3,6	18,1	39,9	10,5	81,0	85,8
Серная	1,0	27,0	3,0	4,1	34,0	53,7
	2,0	31,8	6,3	5,5	37,2	54,4
	4,0	33,6	6,6	6,9	64,1	63,1

Как видно из этой таблицы, лучше всего извлекается скандий и его спутники азотной кислотой, слабее – серной и минимально – соляной. «Преимущества» первых можно объяснить определенным вкладом их в процессы окисления и комплексообразования при растворении. В сернокислые растворы переходит минимум алюминия и железа. Переход же этих элементов в растворы HCl связан с высокой устойчивостью их хлоридных комплексов.

Термическая обработка органогенных глин приводит к существенному сокращению массы и предварительному концентрированию РЭ. При 200-400°С выгорает основная часть органики, глина разрыхляется и становится кремово-белой. Кислотное извлечение РЭ сопоставимо с такой операцией для непрокаленных проб. Но уже при 600°С степень извлечения РЭ в растворы падает, а алюминия возрастает. Возможно, температура в 600-800°С является граничной, когда носители редких металлов переходят в другие, более устойчивые модификации. Х.П.Руксби (1965) указывает, что тригидроксид алюминия при низкотемпературной обработке содержит «бемит в смеси с тем или иным количеством безводного глинозема». Процесс разложения гиббсита заканчивается при температуре около 200°С. На кривой обезвоживания область сущест-

вования моногидроксида четко не выявляется. Это закономерно, по Руксби, «если учесть двойственную природу продуктов разложения гиббсита, которые состоят из смеси бемита с безводным γ-глиноземом в состоянии высокой адсорбционной способности». Поясним дальше, основываясь на указаниях Руксби, что прежде чем гиббсит достигнет конечной формы обезвоживания – α-глинозема (корунда) – «возникнет пять совершенно определенных промежуточных фаз с четкой кристаллической структурой – гамма, хи, дельта, тэта и каппа». Полностью обезвоженный глинозем получается при нагревании гиббсита выше температуры разложения бемита около 425°С.

Условия дегидратации $Sc(OH)_3$ не изучены столь детально. Не совсем ясно даже, какой температурный интервал способствует стабилизации моногидроксида скандия со структурой бемита и образуются ли промежуточные фазы на пути к оксиду Sc_2O_3. Данные лабораторных опытов о переходе одной минеральной фазы в другую не всегда приложимы к природным условиям из-за длительности последних, когда дегидратация тех или иных образований смещается в низкотемпературную область. Для алюминия – это наличие гипергенного корунда, для галлия – моногидроксида со структурой диаспора, возникающего при спонтанном переходе из $Ga(OH)_3$ всего за несколько часов. Такой переход из тригидроксида в моногидроксид возможен, по нашему прогнозу, и для скандия.

При спекании массы органогенной глины с H_2SO_4конц. (1 ч, т-ра 200-400°С) и последующим выщелачиванием водой или раствором кислоты при Ж:Т=10:1 получены результаты, показанные в табл. 8.4.3.

После температуры спекания 700°С алюминий, железо, скандий при выщелачивании водой в раствор не переходят; если же используется 1 М H_2SO_4, то извлечение алюминия составляет 74,9%, железа 11,3% и скандия 66,4% (при отношении H_2SO_4:руда равном 0,5).

В целом повышение температуры спекания выше 400°С для перевода скандия в раствор нежелательно. Положительный эффект при 700°С – лишь в уменьшении извлечения железа.

Таблица 8.4.3

Извлечение компонентов из органогенной глины (проба Л-1) при спекании и выщелачивании (%)

Массовое отношение H_2SO_4:руда	Т, °С	Выщелачивание водой			Выщелачивание 1 М H_2SO_4		
		Al	Fe	Sc	Al	Fe	Sc
0,20	200	15,7	3,0	7,9	18,9	7,0	70,8
0,50		29,6	6,7	19,7	29,4	21,9	77,1
1,00		50,0	10,0	27,1	-	48,0	79,4
2,00		51,5	14,0	33,1	53,7	65,3	82,5
0,20	400	14,0	6,0	14,6	24,0	13,3	81,7
0,50		34,9	8,7	34,6	40,3	23,7	84,7
1,00		56,2	14,3	51,2	55,9	62,9	87,9
2,00		62,1	16,7	56,0	78,2	72,5	94,0

На опытной установке ЦГХК была проверена принципиальная схема сернокислотного выщелачивания скандия из забалансовых бокситов с органикой, взятых с открытого склада (отвала) Аркалыкского рудника. Усредненная проба имела каолинит-гиббситовый состав и содержала 105 г/т скандия. Полученные результаты подтвердили опережающий переход скандия в раствор по сравнению с алюминием и железом.

Для сравнения была изучена также кора выветривания Кундыбайского месторождения, обогащенная РЗЭ. Химический состав ее такой (вес. %): SiO_2 45,50; TiO_2 0,15; Al_2O_3 25,31; $Fe_2O_3^{o.}$ 6,07; CaO+MgO 3,02; П.п.п. 19,31; сумма РЗЭ 0,14. Каолинита в ней 55-60%; остальные минералы представлены кварцем, гематитом, слюдами.

После обжига проба была обработана серной кислотой (4 моль/л) при соотношении Ж:Т=10:1. При нагреве до 400°С в раствор извлекается 60-70% РЗЭ; при 500°С – около 95%. В последнем случае параллельно растет извлечение алюминия и железа. Большая часть РЗЭ, вероятно, не входит в состав глинистых минералов, а меньшая (около 30%) маскируется в кристаллических решетках не до конца разложившихся слюд. Свыше 800°С извлечение РЭ, алюминия и железа резко падает. Образуются кислотоупорные фазы новых соединений (преимущественно оксиды). При спекании такого же глинистого материала с H_2SO_4 при 300°С и выщелачивании спеков 1 М раствором этой же кислоты извлечение РЗЭ приближается к 90% (дозировка H_2SO_4 на спекание 10-20% от массы руды). В этих условиях переход в раствор алюминия составляет около 10%, а железа – 40-45%. Имеется возможность уже на первой стадии отделить РЗЭ от основных примесей. Анализы на скандий не проводились, но в большинстве случаев его поведение близко к таковому редкоземельных элементов.

Одна проба была изучена из Талайрыкского месторождения, представленного корой выветривания по гнейсо-гранитам мусковит-кварцевого состава. Извлечение скандия в сернокислый раствор (М=4,0) составило около 25% (Ж:Т=100:1, время 1 час, т-ра 100°С).

При низких отношениях Ж:Т ухудшаются условия перемешивания и диффузии растворителя, увеличиваются потери редких металлов с тонкими шламовыми частицами. Оптимальное извлечение их достигается при Ж:Т>10:1. Стоит отметить, что выщелачивание крупного материала (>1 мм) происходит медленнее и с большим расходом реагентов, чем мелкого.

На примере иттрий-редкоземельной коры Кызымшекского месторождения установлено, что заметный переход РЭ из исходных продуктов наблюдается лишь при длительном действии горячих растворов кислот довольно высоких концентраций. Так, при кипячении пробы в H_2SO_4 (3,75 М) в течение шести часов (Ж:Т=10:1) была выщелочена лишь половина РЭ. Состав руды – полевошпат-мусковитовый, с незначительной примесью каолинита, гидроксидов железа и других минералов (из акцессорных – около 3% апатита). После обжига при 500-600°С извлечение редких элементов возросло до 70%. Наиболее вероятно, что в этом типе руды РЭ находятся в двух формах – в виде обособленных собственных минералов и в составе слюдистых (как в виде минеральных микровключений, так и изоморфно). Выветривание лишь разрыхлило материнскую породу, не изменив заметно состав устойчивых минералов. Отсюда и переход РЭ в кислотные растворы сильно тормозится. Этим подтверждается, что хорошо проработанные коры - более благоприятные источники для извлечения редких металлов, если даже этих металлов в них меньше, чем в слабо дифференцированных и измененных продуктах.

При контактировании руды Кызымшека с концентрированной серной кислотой (2:1 по массе) в течение пяти суток (т-ра 15-25°С) и последующем выщелачивании водой извлечение РЗЭ составило ~75%, а при выдержке 60 суток – 90%. Расход серной кислоты в таком варианте становится минимальным – 120-150 г/кг руды. Остаток после выщелачивания составляет 80-85%, т.е. на все носители РЭ приходится не больше 20% руды. Именно такой процент, по нашему мнению, падает на сумму собственных минералов РЭ, слюдистых и апатита. Ни кварц, ни полевые шпаты, ни производный от них каолинит, ни другие минералы, присутствующие в малом количестве (около 5%), не являются носителями иттрия и TR.

Предложенный вариант длительного контактирования руды с кислотой учитывает замедленные процессы диффузии реагента с разрушением кристаллических реше-

ток части минералов и приближается по химизму к природным процессам выветривания.

Нами изучено также поведение скандия (от сырья до красных шламов) при выщелачивании бокситов Гвинеи в режиме УАЗа. В расчетах поведения элементов (основных и редких) использовался, как и раньше, титан.

Для выполнения экспериментальных исследований была взята средняя проба гвинейского боксита с кремнёвым модулем 28,5 (Ерм-45, табл. 8.4.4, 8.4.5), представленная глинистой частью, отдельными железистыми бобовинами и кусочками желтовато-бурого шлакоподобного материала. Качественный состав её следующий: гиббсит, гематит, алюмогётит (α-FeOOH с примесью α-AlOOH в количестве 2,35% (2% Al_2O_3 + 0,35% H_2O)), рутил, кварц.

Таблица 8.4.4

Основные и редкие элементы в бокситах Гвинеи, вес. %

Компоненты и отношения	№№ проб**				
	ГВ-1	ГВ-2	ГВ-3	ГВ-4	Ерм-45
SiO_2	1,70	3,05	2,22	3,94	1,68
TiO_2/(Ti)	2,28 (1,37)	2,34 (1,40)	2,39 (1,43)	2,57 (1,54)	2,74 (1,64)
Al_2O_3(Al)	48,40 (25,60)	45,60 (24,12)	45,27 (23,95)	46,43 (24,56)	47,82 (25,30)
$Fe_2O_3^{o.}$	20,80	23,48	24,42	22,75	21,32
P_2O_5	0,08	0,09	0,11	0,14	0,08
Cr_2O_3	0,30	0,29	0,36	0,27	0,39
П.п.п.	26,06	25,10	24,55	23,10	26,05
Sc	0,0028	0,0025	0,0027	0,0040	0,0028
Ga	0,0061	0,0063	0,0054	0,0059	0,0062
Zr	0,044	0,047	0,046	0,048	0,053
V	0,039	0,044	0,038	0,038	0,040
$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	2,04	1,79	1,89	2,60	1,71
$\frac{Sc \cdot 10^4}{Al}$	1,09	1,04	1,13	1,63	1,11
$\frac{Ga \cdot 10^4}{Al}$	2,38	2,62	2,25	2,40	2,45

* Использованы анализы 4-х лабораторий: Свердловской, Полевской, УАЗа и Бронницкой (ИМГРЭ). CaO в гвинейских бокситах <0,30%, $C^{орг.}$ 0,18% и S<0,05%.
** ГВ-1 - фракция >10 мм, ГВ-2 - >7<10, ГВ-3 >5<7, ГВ-4 - смесь боксита Гвинеи и ЮУБРа, фракция < 5 мм, Ерм-45 - валовая проба боксита Гвинеи из другой партии руды.

На основе рентгеновских и химических анализов мы отнесли одну половину Fe_2O_3 к гематиту, а другую - к алюмогётиту. Будучи «заблокированным» в решётке минерала-хозяина, моногидроксид алюминия в щелочной раствор не переходит. При расходном коэффициенте 2,26 т гвинейского боксита на 1 т глинозёма в красном шламе наряду с гематитом и гётитом окажется и 5,3% AlOOH (4,5% Al_2O_3 + 0,8% H_2O). С учётом распределения оксидного железа количественный минеральный состав пробы Ерм- 45 такой (вес.%): гиббсит – 70,1; алюмогётит – 14,95; гематит – 10,0; рутил – 2,74;

Таблица 8.4.5

Основные и редкие элементы в красных шламах после выщелачивания боксита Гвинеи, вес. %

№№ проб	Время выщел., мин	Добавка CaO, %	TiO_2(Ti)	Fe_2O_3°.	Sc	Ga	Zr	V	$\frac{Sc \cdot 10^3}{Ti}$	$\frac{TiO_2}{TiO_2 и.*}$	$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 и.*}$	$\frac{Sc}{Sc\ и.*}$
Ерм -45	0	0	2,74(1,64)	21,32	0,0028	0,0062	0,053	0,040	1,71	-	-	-
Ерм - 46	30	3	7,09(4,25)	57,28	0,0074	0,0073	0,13	0,090	1,74	2,59	2,69	2,64
Ерм - 48	60	3	6,97(4,18)	56,35	0,0071	0,0069	0,13	0,078	1,70	2,55	2,64	2,54
Ерм - 50	90	3	7,05(4,23)	55,75	0,0074	0,0068	0,13	0,090	1,75	2,58	2,61	2,64
Ерм - 53	45	6	6,15(3,69)	50,19	0,0065	0,0066	0,12	0,067	1,76	2,25	2,35	2,32
Ерм - 54	«	7	6,03(3,62)	48,48	0,0065	0,0065	0,12	0,067	1,80	2,21	2,27	2,32
Ерм - 55	«	0	7,67(4,60)	61,60	0,0078	0,0074	0,14	0,095	1,70	2,80	2,89	2,79
Ерм - 56 (выдержка 60 мин)	«	3	6,75(4,05)	54,96	0,0069	0,0074	0,13	0,084	1,70	2,47	2,58	2,46
Ерм - 58 (выдержка 180мин)	«	3	6,83(4,10)	55,38	0,0072	0,0073	0,13	0,084	1,76	2,50	2,60	2,57

* и – исходное содержание компонентов в боксите.

кварц – 1,68; прочие – 0,60.

Разложение этого боксита проводили в лабораторных автоклавах ёмкостью 180 мл при температуре 235 °С стандартным оборотным раствором с $Na_2O^{ку}$ 230,9 г/л. Полученные результаты приводятся в табл. 8.4.5. Максимальное извлечение глинозёма составляет 94% от теоретически возможного и достигается за 35-40 минут. Содержание Al_2O_3 в красных шламах около 12,8%. Вещественный состав таких шламов изучался нами рентгеновским методом. После 30 минут выщелачивания в шламе обнаружены гематит, гётит, гидрогранат, рутил, кварц и кальцит. Соотношение железистых минералов примерно то же, что и в исходной пробе.

Возможно, что гётит частично видоизменяется до гематита. Х.П.Руксби (1965) по этому вопросу пишет, что происходящие структурные преобразования осуществляются без полного разрушения первоначальной упаковки атомов. Размеры частиц гематита в шламе настолько малы, что дают заметное расширение линий с hkl 102, 106 и 214. Кальцит, вводимый с известью, не растворяется полностью. Характеристическая линия его с d 3,035 Å есть фактически во всех пробах. Содержание SiO_2 в гидрогранате $(3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}(0,20\text{-}0,25)SiO_2{\cdot}(5,5\text{-}5,6)H_2O)$, определённое по смещению линии с d 2,039 Å, довольно низкое. После 45 минут выщелачивания насыщение гидрограната по SiO_2 возрастает до 0,4. Хотя линии ГАСН на дифрактограмме отсутствуют, не исключаем образование соединений этого класса. Потери Al_2O_3 относим к алюмогётиту, гидрогранату и ГАСН в примерном соотношении 6%, 3% и 3,8%. Впервые линии ГАСН достаточно чётко проявляются на дифрактограммах после 75–минутного выщелачивания боксита. ГАСН идентифицируется нами как натродавинит – $3NaAlSiO_4{\cdot}Na_2CO_3$.

В красных шламах из гвинейских бокситов отношение Na_2O/SiO_2 равно примерно 0,60 и указывает на возрастание расхода щёлочи против красных шламов из бокситов СУБРа, где указанное отношение 0,35. Добавка CaO (известь УАЗа после обжига известняка содержит 78,1% CaO и 18,3% CO_2) при выщелачивании увеличивает скорость осаждения частиц шлама. Чем больше CaO, тем быстрее кремнезём связывается в гидрогранат – на дифрактограммах присутствует большое количество характеристичных линий. При дозировке CaO 6-7% образование ГАСН не наблюдается: потери Al_2O_3 полностью приходятся на гидрогранат и алюмогётит в примерном соотношении 2:1. Степень насыщения гидрограната по SiO_2 равна в этом случае 0,50-0,55. При добавлении CaO в шихту потери щёлочи с красным шламом уменьшаются, а потери Al_2O_3 возрастают – в гидрогранатах на 1% SiO_2 приходится 3,4-5,1% Al_2O_3.

В бокситах Гвинеи, изученных нами, много галлия, циркония, ванадия, но мало скандия. Отношение последнего к титану в виде $Sc{\cdot}10^3/Ti$ равно в исходной пробе 1,77; очень низким является и отношение к алюминию - $Sc{\cdot}10^4/Al$ 1,15. В пробах после выщелачивания величина отношения скандия к титану практически не изменилась: она в пределах 1,70-1,80 и свидетельствует о полном переходе этих элементов в красный шлам. Это же справедливо для железа и циркония; носители же ванадия растворяются на 15-20%, а галлия – на 55-60%.

Моногидроксид скандия имеет кристаллическую решётку типа бёмита и структурное совмещение его с гематитом или гётитом маловероятно. Гиббсит же не содержит скандия. Этот элемент есть в рутиле, но последнего мало, чтобы рассматривать его одним из существенных носителей скандия.

Для бокситов Гвинеи считаем вероятным присутствие в них собственного моногидроксида скандия. По вещественному составу изученные нами бокситы близки к тем, которые известны на участке Кимбо бокситоносного района Фриа. Бокситы здесь приурочены к верхним горизонтам коры выветривания (до 20-30 м). Средняя мощность рудного пласта около 6 м. Зона литомаржа, расположенная под горизонтом бокситов, сложена ожелезнёнными каолинитовыми глинами с небольшой примесью гиббсита. В основании – тёмно-серые до чёрных сланцы силура, прорванные силлами и дайками

долеритов. Возможно, за счёт этих основных эффузивов и поступает в латериты много титана, ванадия, хрома, железа.

8.5. Принципиальная технологическая схема переработки редкометалльных глинистых руд

По результатам проведенного изучения органогенных бокситовых глин, в меньшей мере – красных шламов УАЗа, а также глинистых продуктов кор выветривания и экспериментов по их переработке, предлагается принципиальная технологическая схема гидрохимического концентрирования скандия, иттрия и РЗЭ – рис. 8.5.1 (А.В.Стряпков).

Подготовка руды заключается в ее дроблении до крупности меньше 1 мм. Переизмельчение нежелательно: ухудшается разделение фаз, и возрастает потеря РЭ при их извлечении. Высокая тонина красного шлама, к примеру, сильно затрудняет его переработку физическими и химическими методами.

Вскрытие руды и перевод в раствор ценных компонентов. Предлагаются два способа. 1) Органогенные каолинит-гиббситовые глины можно обжигать при 500°С или спекать с небольшим количеством серной кислоты при ступенчатом подъеме температуры от 200°С до 500°С, а затем выщелачивать растворами такой же кислоты. Это позволяет существенно сократить массу руды и увеличить степень извлечения в раствор РЭ и алюминия. 2) Глинистые руды из кор выветривания вскрываются серной кислотой в режиме чанового выщелачивания без предварительного обжига. Вначале они длительное время выдерживаются на холоду с небольшим количеством (25-50% по массе) этой кислоты, а затем сравнительно легко выщелачиваются водой. Достигается максимум извлечения РЭ при минимальных энерго- и капитальных затратах, в том числе при низком расходе концентрированной серной кислоты. После выдержки от 5-10 дней до 1-2 месяцев смесь выщелачивается в баках из нержавеющей стали продукционным или промывным раствором предыдущих операций при Ж:Т=5:1 и отстаивается в сгустителях. Неразложившийся остаток (твердая фаза), близкий по минеральному составу к исходной руде, после промывки и нейтрализации известью пригоден для использования в стройиндустрии.

Переработка растворов может осуществляться гидролитическими, экстракционными и/или сорбционными методами. На начальных стадиях извлекается скандий, растворы очищаются от радиоактивных примесей методами соосаждения с сульфатом бария и др. Серная кислота, если ее много, выделяется экстракцией и направляется в оборот.

Гидролитическое осаждение при pH 9-10 используется для отделения РЭ от негидролизующихся примесей, их предварительного концентрирования, а также для резкого снижения объемов перерабатываемых растворов. Сточные воды направляются на нейтрализацию. Богатые по алюминию растворы, полученные в вариантах термического разложения руды, желательно сразу отправлять на упаривание и кристаллизацию квасцов.

Гидролитический осадок растворяется в части исходного кислого раствора, к нему добавляется оборотный раствор сульфата аммония, образующийся на заключительном этапе технологии. Раствор нейтрализуется до pH 1-2 аммиаком и упаривается до начала кристаллизации. После охлаждения из него выделяются аммонийные квасцы (товарный продукт). Фильтрат дополнительно очищается от железа и алюминия, осадок возвращается в оборот. Из раствора осаждается аммиаком при pH 9-10 товарный концентрат, содержащий не менее 20% суммы оксидов редких элементов. При необходимости концентрат может быть переочищен, например, методом осаждения оксалатов. Растворы сульфата аммония направляются на выделение квасцов или упариваются с получением удобрений.

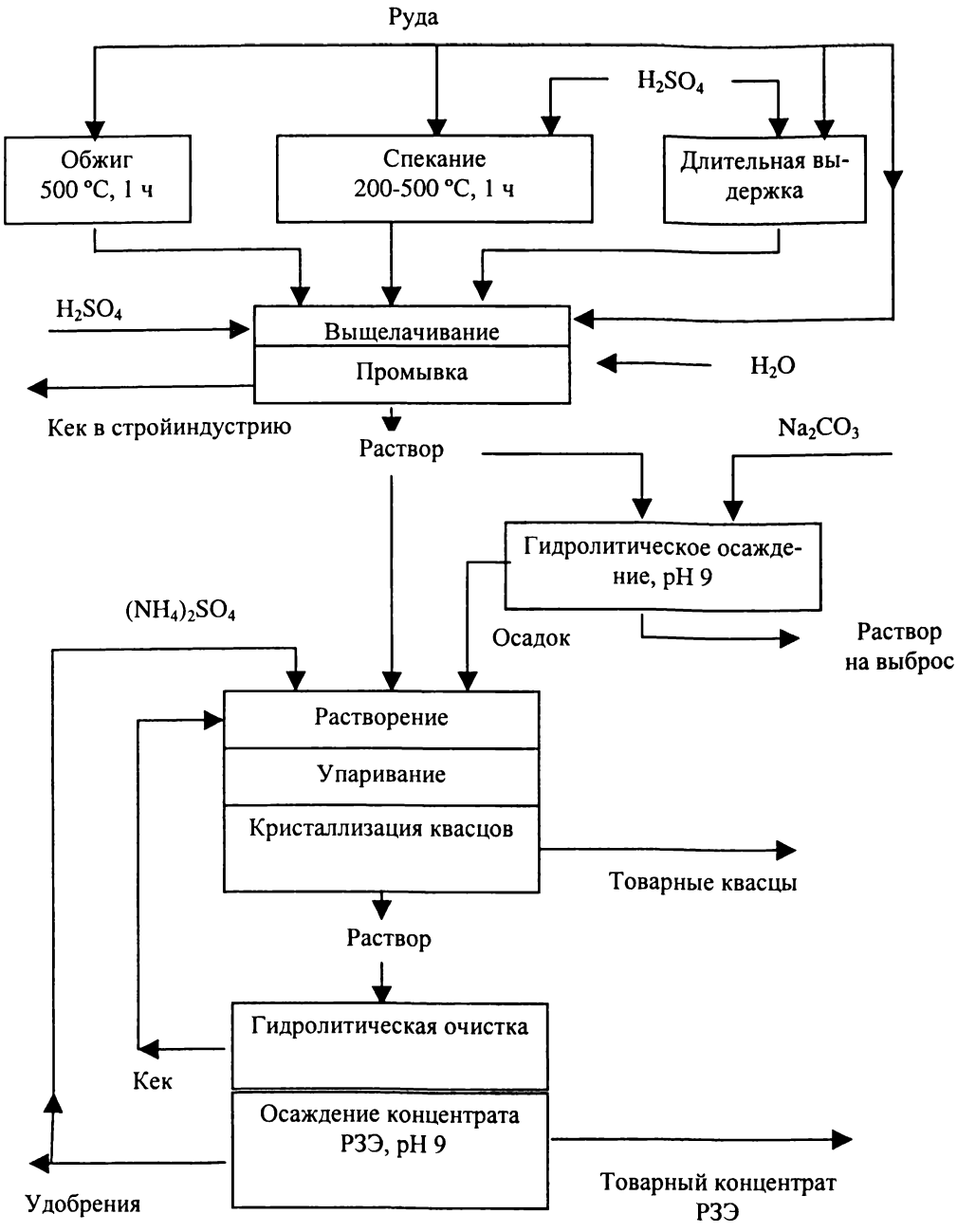


Рис. 8.5.1. Принципиальная технологическая схема гидрохимической переработки редкоземельных глинистых руд.

Для уточнения оптимальных условий вскрытия и переработки каждого типа руды, расчета расходных коэффициентов, а также экономической эффективности технологии требуются опытно-промышленные испытания в укрупненных масштабах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Авторы надеются продолжить свою работу как в части геохимии, так и в части извлечения скандия и других редких элементов (M^{3+}) из красных шламов глиноземных заводов и глинистых продуктов – производных редкометалльных кор выветривания.

За страницами геохимической части, посвященной скандию, остались неиспользованными многочисленные анализы, которые получены нами на иттрий, РЗЭ, литий, бериллий, галлий, цирконий, ванадий, уран и торий. Возможно, что другие авторы располагают также большим количеством достоверных количественных анализов на перечисленные и другие редкие элементы. Для обобщения такого объемного материала требуются коллективные усилия и финансовая поддержка заинтересованных организаций. Наши возможности не исчерпаны, но мы стремимся к коллективному сотрудничеству в целях максимального использования надежного аналитического материала.

Литературные и наши данные показывают, что основная масса скандия, находящаяся в горных породах, сохраняется при выветривании, причем в бокситах коэффициент концентрации (Кк) около 2-2,5. В редкометалльных корах выветривания Кк меньше, но абсолютное содержание скандия и близких к нему иттрия и РЗЭ может быть значительным. При выветривании происходит концентрирование редких трехвалентных металлов, как за счет выноса щелочных и щелочноземельных элементов, части кремния и железа, так и в результате хроматографических процессов. Скандий и другие редкие M^{3+}, находящиеся в материнских породах (в изоморфной форме в фемических минералах или заключенные в них как механические примеси в виде собственных минералов), при выветривании получают физическую и химическую самостоятельность и формируют свои гипергенные минералы или сохраняются как устойчивые акцессорные. Такой перевод редких элементов весьма благоприятен для их технологического извлечения. По запасам и легкости вскрытия гипергенные руды значительно превосходят магматогенные.

Нами показано, что в бокситах СУБРа - около 60-65 г/т скандия, а в красных шламах, после переработки этих бокситов, - 100-120 г/т. Такие содержания изначально обязаны материнским основным породам, в которых скандия 20-25 г/т. Этим самым опровергаются данные как Е.С.Гуткина (1978) с 20 г/т скандия в бокситах Североуральского бассейна (в среднем), так и тех авторов, которые указывают на значительный вынос этого элемента (30-35%) из кор выветривания. Во всех тех корах, где Кк для алюминия и железа >1, будут накапливаться при близких коэффициентах и редкие M^{3+}. На предмет извлечения этих металлов могут рассматриваться лишь бокситы (точнее – красные шламы), генетически связанные с основными и средними породами.

Несмотря на небольшие различия в свойствах скандия, иттрия и РЗЭ, в корах выветривания происходит их заметная дифференциация. Имеются коры, существенно обогащенные иттрием и тяжелыми лантанидами – от самария до лютеция (№№ 62-71), т.е. наиболее ценными элементами.

Наши исследования показали также, что значительная концентрация редких M^{3+} происходит в органогенных глинах, генетически связанных с бокситами. Если в последних, на примере Аркалыкского месторождения, 25-35 г/т скандия, то в каолинит-гиббситовых глинах с органикой его в 10-30 раз больше. Другое дело, что при добыче таких глин происходит сильное разубоживание, но и в этом случае они остаются предпочтительным сырьем для извлечения скандия, иттрия и TR даже по сравнению с красными шламами уральских глиноземных заводов.

Накоплению редких элементов способствуют гуминовые и фульвовые кислоты почв, в подложке которых находятся латеритные (бокситовые) продукты выветривания. При образовании органо-минеральных комплексов катионы РЭ, благодаря карбоксильным группам, вначале стабилизируются, а позже «отпочковываются» от комплексов в виде собственных тригидроксидов. При длительном старении тригидроксиды не только теряют сорбционную воду, но могут переходить и в моногидроксиды, а при благоприятных условиях – и в оксиды. Таким путем заканчивается формирование устойчивых соединений редких металлов M^{3+}. Этот же путь характерен и для алюминия: от катионов $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)^{2+}$ и $Al(H_2O)_6^{3+}$ до коллоида $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ и далее до гиббсита, бемита, диаспора, корунда. Регулятором миграции и стабилизации всех катионов и анионов выступает pH среды. Что касается железа, то оно очень быстро из Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} и формирует свои минералы. Для него гидроксидные формы, в отличие от алюминия, менее характерны, хотя известны гетит, лепидокрокит, гидрогематит. Скандий на путь стабилизации вступает позже железа, но раньше алюминия, поэтому в бокситах и корах выветривания его тригидроксид с nH_2O, благодаря силам межмолекулярного притяжения (адгезии) тяготеет к $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ и в таком сообществе дегидратируется. Если $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ через стадию лепидокрокита превращается в гематит, то $Sc(OH)_3 \cdot nH_2O$ «не дотягивает» до оксида, а кристаллизуется в форме моногидроксида, изоструктурного с лепидокрокитом. В итоге создается ассоциация минералов алюминия, железа, скандия. Наличие кристаллохимической связи не отрицаем в акцессорных минералах и допускаем в шамозите.

Многочисленные эксперименты по выщелачиванию скандия и близких к нему редких M^{3+} из глинистых продуктов подтверждают неадекватный переход их в растворы серной и других кислот по сравнению с алюминием и железом. Для изоморфной связки элементов такой переход должен быть параллельным.

За время работы в ПГО Севказгеология нами была составлена комплексная программа изучения скандиеносного сырья на территории деятельности этого объединения. Такая программа в значительной мере подходит и для отдельных регионов России. Авторы также надеются, что восстановятся полноценные научно-технические связи России и Казахстана и станет целесообразным продолжение геолого-геохимических и технологических работ в области редкометалльного сырья (скандий, иттрий, редкие земли) по согласованным программам. Называем несколько направлений из нашей программы для территории Северного Казахстана.

1) Необходимо составить карту распространения сохранившихся органогенных глин в масштабе 1:10000 на бокситовых месторождениях Восточного Тургая, осветить вопросы их геометризации, запасов и выдать рекомендации по добыче.
2) Желательно разработать методику геолого-геохимических поисков новых типов руд со скандием, иттрием и лантанидами в корах выветривания разных районов Казахстана с учетом главных факторов накопления металлов – характера субстрата, типов профилей выветривания, гидрохимических особенностей кор и др., как это принято в ИМГРЭ.
3) Продолжить поиски титано-циркониевых россыпей в Тургайском прогибе с оценкой их на скандий и редкие земли. По меридиану Есиль-Державинск-Сарытургай проходят береговые линии Тасаранского и Чеганского морей (около 500 км). Тяжелую фракцию песков этих морей составляют магнетит, ильменит, рутил, циркон, гранат. Встречаются касситерит, шеелит, монацит, рабдофанит, циртолит и др. На первом этапе работ желательно выделить перспективные участки, на втором – провести разведку россыпных месторождений. Отметим также, что в Северном Казахстане помимо Обуховского титано-циркониевого месторождения песков имеются и другие богатые россыпи и могут быть найдены новые.

4) Работами конца 80-х годов (Чудин С.С., Глазков Г.Е. и др.) достоверно установлена редкометалльная специализация метаморфических и интрузивных пород Северного Улутау (Маятас, Сауктал). Ореолы РЗЭ иттриевой группы прослеживаются эшелонированно на десятки километров. Зачастую с ними совмещаются ореолы скандия (до 100 г/т). Носителями редких металлов являются черчит и монацит. Содержание иттрия достигает 2500 г/т. Для оконтуривания перспективных площадей необходимы серьезные геолого-геохимические работы в сочетании с технологическими исследованиями по извлечению иттрия и других металлов из каолинит-гидрослюдистого сырья.
5) Авторы рекомендуют поисковые работы на редкие элементы в пределах палеогенового Жиланчикского угольного бассейна. Широкий комплекс интрузивных и метаморфических пород по периферии позволяет рассматривать их как материнские для широкого круга элементов, в том числе скандия, иттрия, ванадия, германия и др. Огромная котловина бассейна является благоприятной кладовой для многих цветных и редких металлов, а сами угли – ценное сырье для химической промышленности. В них довольно много смольных веществ. Возможно строительство крупного химического комбината с продукцией многоцелевого назначения. Параллельно следует оценить металлоносность и других буроугольных месторождений Северного Казахстана, как эксплуатируемых, так и находящихся в разведке. Кроме полезных компонентов должны определяться и вредные примеси – селен, бериллий, сурьма, мышьяк и др.

Широкое поле деятельности имеется. Необходимо лишь разумно сочетать буровые работы и прогнозирование на основе накопленного фактического материала, научной обработки его и новых идей.

ЛИТЕРАТУРА

Айа В.К. Изучение химии скандия./В сб.: Скандий. /Под ред. Л.Н.Комиссаровой. - Москва: Изд. ИЛ, 1958, с.112-138.

Аксельруд Н.Б., Фиалков Я.А. Определение pH осаждения гидроокисей металлов.//Укр.хим.журнал, 1950, т.16, № 1, с.283-290.

Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980, 288 с.

Алямовская И.С. и др. Исследование осаждения гидроксидов циркония, скандия, иттрия, неодима и иттербия методом потенциометрического титрования./УПИ, Свердловск. Рук. деп. в ОНИИТЭХим, Черкассы, 13.06.88, № 580кп88.

Архангельский А.Д. Типы бокситов СССР и их генезис. /В кн.: Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия. – М.–Л.: Изд. АН СССР, 1937, с.365-512.

Бадалов С.Т. О причинах совместного нахождения элементов в земной коре./ Сб. науч. тр. Ташкентского ун-та, 1977, №530, с.10-14.

Бардошши Д. Карстовые бокситы. – М.: Мир, 1981, 454 с.

Барсукова Н.С. О формах нахождения редких элементов в породообразующих и рудных минералах месторождений, связанных с массивами ультраосновных щелочных пород и карбонатитов. / Материалы VIII конф. молодых учёных ВИМСа, ч.II. –М., 1970, с.18-20.

Бейкер Дж. Месторождения бокситов Дарлинг-Рейндж. /В кн.: Полезные ископаемые Австралии и Папуа-Новой Гвинеи. Т.1. – М.: Мир, 1980, с.134-142.

Белов Н.В. Кристаллохимия основного петрологического процесса. /Тез. докл. симпозиума по геохимии редких элементов в связи с проблемами петрогенеза. –М.: Изд. АН СССР, 1957, 35 с.

Бенеславский С.И. Титановые минералы в бокситах. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1953, № 2, с. 37-48.

Бенеславский С.И. О вещественном составе бокситов Белгородской области. //Разведка и охрана недр, 1965, № 1, с.8-10.

Бернс Д.Д. Генезис Ямайских бокситов. /В сб.: Вопросы геологии и минералогии бокситов. – М.: Мир, 1964, с.115-123.

Бетехтин А.Г. Курс минералогии. – М.: - Госгеолтехиздат, 1961, 539 с.

Беус А.А. Геохимия литосферы. – М.: Недра, 1981, 335с.

Бондарь Н.И. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. – М.: Наука, 1983. – 288 с.

Борисенко Л.Ф. Скандий. Основные черты геохимии, минералогии и генетические типы месторождений. – М.: Изд. АН СССР, 1961, 130 с.

Борисенко Л.Ф. Скандий. /В кн.: Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т.1. – М.: Наука, 1964, с.162-192.

Борисенко Л.Ф. /В кн.: Месторождения литофильных редких металлов. – М.: Недра, 1980, с.30-61.

Борисенко Л.Ф. Скандий./Геологический справочник по сидерофильным и халькофильным редким металлам. – М.: Недра, 1989, с.42-86.

Борисова Т.Ф. и др. Распределение скандия в буром и каменном углях. //Химия твёрдого топлива, 1976, № 3, с.65-68.

Бриндли Г.В. Каолиновые, серпентиновые и родственные им минералы. /В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965, с.70-163.

Брэдли У.Ф., Грим Р.Е. Слюдистые минералы глин. /В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965, с.248-283.

Бурков В.В., Подпорина Е.К. Некоторые особенности геохимии редких элементов в корах выветривания.//Литол. и полезн. ископ., 1971, № 4, с.55-64.

Бурков В.В., Чеховских Е.Г. Редкие и малые элементы в корах выветривания и бокситах. /В сб.: Латеритные коры выветривания КМА и их редкометалльность. – М.: Недра, 1976, с. 84-142.

Бурков К.А., Бусько Е.А., Лилич Л.С. Состав и строение гидроксокомплексов металлов./В сб.: Химия и термодинамика растворов. – Алма-Ата: Наука, 1971, с.17-49.

Бурков К.А., Лилич Л.С. Полимеризация гидроксокомплексов в водных растворах./В сб.: Проблемы современной химии координационных соединений. – Л.: ЛГУ, 1968, вып.2, с.134-145.

Бушинский Г.И. Некоторые разъяснения к критическим замечаниям А.К.Гладковского. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1957, № 9, с. 95-96.

Бушинский Г.И. Теория А.Д.Архангельского о генезисе бокситов в свете современных данных. /В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. – М.: Изд. АН СССР, 1958_1, с. 83-92.

Бушинский Г.И. О генетических типах бокситов. – Там же, 1958_2, с. 176-259.

Бушинский Г.И. Титан в осадочном процессе. //Литол. и полезн. ископ., 1963, № 2, с. 197-217.

Бушинский Г.И. О некоторых процессах геологии бокситов. /В кн.: Вопросы геологии и химии бокситов. – М.: Наука, 1964, с. 5-24.

Бушинский Г.И. Геология бокситов. – М.: Недра, 1975, 411с.

Бушинский Г.И., Закруткин В.Е. Геохимия бокситов Южного Тимана. – М.: Наука, 1978, 122 с.

Варшал Г.М. и др. Комплексообразование благородных металлов с фульвокислотами природных вод и геохимическая роль этих процессов. /В сб.: Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988, с.112-146.

Вассерман И.В. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.

Виккери Р.К. Извлечение и очистка скандия. /В сб. Скандий./ Под ред. Л.Н.Комиссаровой. - М.: Изд. ИЛ, 1958, с. 92-100.

Виккери Р.К. Гидроокись скандия и скандиат-ионы. Там же, с. 170-174.

Виноградов А.П., Ронов А.Б. Состав осадочных пород Русской платформы в связи с историей её тектонических движений. //Геохимия, 1956, № 6, с. 3-24.

Виноградов А.П. О причинах высокого содержания титана в бокситах. // Изв. АН СССР. Серия геол., 1957, № 4, с. 98-103.

Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд. АН СССР, 1957, 238 с.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. //Геохимия, 1962, № 7, с.555-571.

Винокуров П.К., Гуткин Е.С. К вопросу о коре выветривания и её связи с бокситами Североуральского бассейна. //Геол. рудных месторожд., 1960, №1, с.114-119.

Вишняков С.Г. Литологический очерк Тихвинского бокситоносного района. /Тр. Ленингр. геол. упр., вып. 21. – Л.: Госгеолиздат, 1940, 150 с.

Вишняков С.Г. Кора выветривания на девонских глинах Тихвинского бокситоносного района. /В сб.: Кора выветривания, вып.5. –М.: Изд. АН СССР, 1963, с. 257-268.

Волков А.Н. Геологическое строение района Амангельдинских месторождений бокситов и огнеупорных глин. / Тр. Ин-та геол. наук. Вып.2. –Алма-Ата: Изд. АН Каз.ССР, 1959, с.3-35.

Волочаев Ф.Я. Генезис бокситов Среднего Тимана. //Советская геология, 1976, № 11, с. 111-119.

Воронцов В.В., Петрова Н.Н. Некоторые вопросы генезиса среднетиманских бокситов. //Советская геология, 1975, № 11, с. 75-77.

Герасимов И.П., Ромашкевич А.И. Генетический профиль современного латерита (по исследованиям в Гвинее). /В сб.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. – М.: Наука, 1964, с.9-24.

Гинзбург И.И., Наждакова Г.Э., Никитина А.П. Современное и древнее латеритное выветривание базальтов Бразилии и Русской платформы. /В кн.: Кора выветривания. Вып. 4. – М.: Изд. АН СССР, 1962, с. 3-95.

Гладковский А.К. К вопросу о терригенных минералах и обломочных породах в девонских бокситах Урала. //Разведка и охрана недр, 1952, № 1, с.7-10.

Гладковский А.К., Гуткин Е.С. Об образовании уральских девонских бокситов. //Геол. рудных месторожд., 1960, № 5, с. 107-112.

Гладковский А.К., Дегтярёв Д.Д., Шурыгина М.В. К вопросу о происхождении девонских бокситов на Урале. //Науч. докл. высшей школы. Геол.-геогр. науки, 1958, № 3, с.134-138.

Гладковский А.К., Огородников О.Н. Происхождение геосинклинальных бокситов на Урале. /Ежегодник Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1970, с.202-212.

Гладковский А.К., Огородников О.Н. Роль силикатной пирокластики в образовании геосинклинальных бокситов на Урале. /Ежегодник Ин-та геологии и геохимии УНЦ АН СССР, 1971, с.132-134.

Гладковский А.К., Руднова М.Я. Строение и состав зоны выветривания месторождений бокситов Южноуральского бассейна. /Тр.Ин-та геологии УФАН СССР, вып.64. – Свердловск, 1964, с.41-57.

Гладковский А.К., Ушатинский И.Н. О минеральном составе главнейших бокситовых месторождений мира, происхождении и изменении глинозёмных минералов и бокситов. – Там же, с. 5-40.

Гладковский А.К. и др. Геосинклинальные девонские бокситовые фации на Урале и их металлогения. - Там же, с.65-96.

Гладковский А.К., Шарова А.К. Бокситы Урала. – М.: Госгеолиздат, 1951, 246 с.

Гладковский А.К., Шарова А.К. О минералах, образовавшихся при выветривании бокситов Южноуральского бассейна и их роли в геохимии бокситов. //Изв. высш. учебн. завед. Геол. и разведка, 1960, № 7, с.130-134.

Гладковский А.К., Шарова А.К. Закономерности состава и формирования бокситовых месторождений на Урале и в Тургайской равнине. /Тр. Горно-геол. ин-та УФАН СССР, вып.58. - Свердловск, 1962, с.169-205.

Гольдшмидт В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах. / В кн.: Сб. статей по геохимии редких элементов. – М.-Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1938, с.215-242.

Гольдшмидт В.М., Петерс К. К геохимии скандия. – Там же, с.53-72.

Гончаров В.В. Огнеупорные глины Боровичско-Любытинского района. – М.: Металлургиздат, 1952, 235 с.

Горбачёв Б.Ф., Крылов Ю.К. К вопросу о происхождении бокситов Южного Тимана. //Литол. и полезн. ископ., 1968, № 2, с.33-42.

Грайзер М.И. и др. Среднепалеозойские бокситовые месторождения северного полушария. – М.: Недра, 1979, 133 с.

Грим Р.Е. Минералогия глин. – М.: ИЛ, 1956, 660с.

Гурен Г.Ф. О характере распределения скандия и фосфора в угле. //Химия твёрдого топлива, 1968, № 6, с.148-151.

Гуткин Е.С. Состав и происхождение терригенного материала в бокситах Североуральского бассейна. //Литол. и полезн. ископ., 1963, № 2, с.253-262.

Гуткин Е.С. О геохимии скандия в бокситах. //Геохимия, 1968, № 1, с.56-64.

Гуткин Е.С. Галлий, скандий, ниобий и тантал в бокситах Североуральского бассейна. //Литол. и полезн. ископ., 1970, № 3, с.27-36.

Гуткин Е.С. Геология и геохимия девонских бокситов Северного Урала. – М.: Недра, 1978, 238 с.

Гуткин Е.С., Родченко Ю.М. Тектоника Североуральского бассейна и её связь с бокситовым оруденением. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1965, № 2, с.56-66.

Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И. //Радиохимия, 1979, т.21, № 5, с.625-627.

Давыдов Ю.П., Глазачёва Г.И. Гидролиз иона скандия (III) в водных растворах. //ЖНХ, 1980, т.25, вып.6, с.1462-1467.

Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И., Полищук В.В. //Радиохимия, 1982, т.24, вып.4, с.533-535.

Давыдов Ю.П., Глазачева Г.И., Полищук В.В. //ЖНХ, 1982, т.27, вып.9, с.2347-2351.

Давыдов Ю.П., Ефременков В.М., Скрипцова А.В. //ЖНХ, 1982, т.27, вып.5, с.1230-1233.

Делицин И.С., Кинева Е.П., Кутейникова Ж.С. К находке фауны в бокситах западного склона Южного Урала. //Геол. рудных месторожд., 1974, 16, № 1, с.110-114.

Демина В.Н. Бокситы Среднего и Южного Тимана. – М.: Наука, 1977, 136 с.

Демина В.Н., Кузьмина О.В. Бокситы Среднего Тимана, их минералогия и некоторые вопросы генезиса. /В сб.: Проблемы генезиса бокситов. – М.: Наука, 1975, с.126-135.

Деревянкин В.А. и др. Поведение скандия и лантана в производстве глинозёма из бокситов.//Изв.ВУЗов. Цветная металлургия, 1981, №4, с.86-89.

Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. Т.3. – М.: Мир, 1966, 316 с.

Добровольский В.В. География и палеогеография коры выветривания СССР. – М.: Мысль, 1969, 278 с.

Добровольский В.В. Коры выветривания Восточной Африки. //Изв. АН СССР. Сер. геол., 1971, № 12, с.34-43.

Добровольский В.В. Минералого-геохимические особенности чёрных почв Кении, Уганды и Танзании. //Почвоведение, 1973, № 8, с.14-25.

Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. – М.: Мысль, 1983, 272 с.

Добровольский В.В. География почв с основами почвоведения. – М.: Высшая школа, 1989, 320 с.

Доброхотов Т.В. Величины pH в процессах осаждения гидроокисей металлов из сернокислых растворов. //ЖПХ, 1954, № 10, с.1056-1062.

Домрачев С.М., Мелещенко В.С., Чочиа Н.Г. Стратиграфия девонских отложений западного склона Урала в пределах Уфимского амфитеатра и Каратау. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1948, № 1, с.69-100.

Дубов В.А. О влиянии тектоно-магматической деятельности на бокситы Среднего Тимана. /В сб.: Проблемы генезиса бокситов. – М.: Наука, 1975, с.165-168.

Егоров Б.Л. и др. О форме присутствия скандия в баделите. //Геология и разведка, 1981, № 2, с.141-144.

Еремеев А.Ф., Лавренчук В.Н., Ермоленко З.В. Особенности поведения кремнезёма при выщелачивании бокситов Северного Урала. //Цветные металлы, 1982, № 6, с.65-66.

Заглядимова Н.В. Исследование поведения микроколичеств скандия в растворах. /Автореф. Дисс....к.х.н. – Горьковский ун-т, 1966. – 22 с.

Закруткин В.Е., Тюрнина Г.Я. Формы нахождения титана, железа и кремния в бёмите Южнотиманских бокситов. /Тр. ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1972, вып.18, с.30-35.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Кн.3. Редкие р-элементы. –М.: Недра, 1996, 352с.

Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справочник. Кн.6. Редкие d-элементы. –М.: Экология, 1997, 607с.

Иванов-Эмин Б.Н., Остроумов Э.А. //Журн. общ. химии, 1944, т.14, с.772-776.

Иванов-Эмин Б.Н. и др.// ЖНХ, 1970, т.15, с.1224-1228.

Казаков А.А. и др. Геолого-структурные и минералого-петрографические исследования редкоземельного оруденения в корах выветривания и органогенных бокситосодержащих глинах Тургайского прогиба. /Отчет ВНИИХТ. – М.: 1991, 65с. (Фонды СК ПГО).

Карпухин А.И. и др. Формирование и миграция комплексов водорастворимых органических веществ с ионами тяжёлых металлов в таёжных ландшафтах Европейского Севера. //Изв.Тимирязевской с/х академии., 1993,№2, с.107-126.

Килпатрик М., Покрас Л. Кислотная диссоциация гидратированных ионов скандия. Ч.I-II. /В сб.: Скандий. – М.: Изд. ИЛ, 1958, с.151-169.

Киреев Ф.А. Тихвинские бокситовые месторождения овражного типа. /В сб.: Генетическая классификация и типы бокситовых месторождений СССР. – М.: Наука, 1974, с.108-120.

Клекль В.Н., Богунова Л.С. Геологическая характеристика Белгородского района КМА. /В сб.: Латеритные коры выветривания КМА и их редкометалльность. – М.: Недра, 1976, с.7-83.

Коваленко П.Н. //Изв.ВУЗов. Химия и хим. технология, 1963, т.6, с.546-550.

Комиссарова Л.Н. Скандий и его соединения. /В сб. Скандий./ Под ред. Л.Н. Комиссаровой – М.: Изд. ИЛ, 1958, с.5-17.

Комиссарова Л.Н. и др. Разделение близких по свойствам редких металлов. – М.: Металлургиздат, 1962. – 130 с.

Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Гурен Г.Ф. Выделение скандия из золы каменных углей. //Изв. вузов. Цветная металлургия, 1969, т.12, № 4, с.90-92.

Комиссарова Л.Н. и др. //ЖНХ, 1971, т.16, вып.7, с.1798-1801.

Комиссарова Л.Н. и др. Поведение скандия в растворах, содержащих карбонат-ионы. //ЖНХ, 1971, т.16, вып.9, с.2347-2351.

Комиссарова Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. – М.: Наука, 1984. – 235 с.

Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. – М.: УРСС, 2001, 512с.

Кононова М.М. Органическое вещество почвы. – М.: Изд. АН СССР, 1963, 314 с.

Коныk О.А. и др. Извлечение редких и редкоземельных металлов при переработке красных шламов бокситов Среднего Тимана. / Серия препринтов. «Научные доклады». – Коми научный центр УрО АН СССР, 1991, вып.260, 24с.

Коренман И.М., Заглядимова Н.В. / Тр. по химии и хим. технологии Горьковского ун-та. – Горький: 1965, вып.3 (14), с.185-193.

Коренман И.М., Заглядимова Н.В. /Тр. по химии и хим. технологии. – Горьковский ун-т, 1966, вып.1, с.80-87.

Коренман И.М., Заглядимова Н.В. /Тр. по химии и хим. технологии. – Горьковский ун-т, 1970, вып.1, с.77-80.

Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семёнов С.А. Скандий. – М.: Металлургия, 1987, 184 с.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.2. –М.: Мир, 1969, 494 с.

Краткий справочник по геохимии. – М.: Недра, 1977, 184 с.

Краус А. и др. /В сб.: Скандий. – М.: Изд. ИЛ, 1958, с.101-106.

Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. В сб.: Проблемы рудных месторождений. – М.: Изд. ИЛ, 1959, с. 388-440.

Крумхольц П. Химия растворов. /В сб.: Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов. – М.: Металлургия, 1970, с.137-173.

Кунаев А.М., Бейсембаев Б.Б., Катков Ю.А. Подземное выщелачивание свинцово-цинковых руд. – Алма-Ата: Наука, 1986, 208 с.

Лавренчук В.Н. Некоторые вопросы геохимии галлия в бокситах. /В кн.: Генезис бокситов. – М.: Наука, 1966, с.57-82.

Лавренчук В.Н. Геохимия галлия в бокситах (на примере месторождений Казахстана и некоторых других районов). / Дисс... к.г.-м.н., ИМГРЭ. – М., 1970, 165с.

Лавренчук В.Н. Формы нахождения галлия в гиббситовых бокситах.//Геохимия, 1977, №8, с.1244-1250.

Лавренчук В.Н., Еремеев А.Ф., Ермоленко З.В. Новые экспериментальные данные по выщелачиванию диаспор-бёмитовых бокситов Урала. //Цветные металлы, 1980, № 1, с.69-72.

Лавренчук В.Н., Щировский Г.В., Гольдшмидт М.М. Вещественный состав галек из бокситов Аркалыкского месторождения (Казахстан). //Литол. и полезн. ископ., 1974, № 2, с. 49-57.

Лапин А.В., Толстов А.В. Новые уникальные месторождения редких металлов в корах выветривания карбонатитов. //Разведка и охрана недр, 1993, №3, с.7-11.

Ласкорин Б.Н. и др. Исследование комплексообразования скандия в фосфорнокислых растворах. //ЖНХ, 1970, т.15, вып.12, с.3310-3313.

Лебедева С.И. и др. Применение новых методов для исследования форм нахождения редких элементов. / В сб.: Исслед. в обл. прикл. минералогии и кристаллохимии. – М., 1973, с.45-50.

Лисицына Н.А. К методике геохимического изучения кор выветривания. //Литол. и полезн. ископ., 1966, № 1, с.3-18.

Лисицына Н.А. Вынос химических элементов при выветривании основных пород. – М.: Наука, 1973. – 224 с.

Лисицына Н.А., Пастухова М.В. Структурные типы мезо-кайнозойских бокситов Казахстана и Западной Сибири. – М.: Изд. АН СССР, 1963, 162 с.

Литвинович А.Н. К изучению форм нахождения примеси в минералах химическим способом. /Тр. ин-та геол. АН КазССР, 1970, т.29, с.146-149.

Лиферович Р.П. и др. Ёнаит – новый минерал скандия из кальцит-доломитовых карбонатитов Ковдорского массива. //Зап. Всеросс. минералог. об-ва, 1997, №4, с.80-88.

Лиферович Р.П. и др. Новый генетический тип минерализации скандия в породах железорудного комплекса Ковдорского массива. //Вестник МГТУ, 2000, т.3, №2, с.253-262.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

Любимов И.А. Гипергенные процессы в формировании месторождений Петропавловской бокситоносной полосы. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1942, № 4, с. 25-34.

Ляхович В.В. Акцессорные минералы. – М.: Наука, 1968, 276 с.

Ляхович В.В. Редкие элементы в породообразующих минералах гранитоидов. – М.: Недра, 1972, 200 с.

Ляхович В.В., Туровский С.Д. Методика изучения акцессорных минералов изверженных пород. /В кн.: Акцессорные минералы изверженных пород. – М.: Наука, 1968, с. 5-10.

Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. – М.: Атомиздат, 1973, 288 с.

Малявкин С.Ф. К вопросу о генезисе месторождений бокситов в СССР. /В кн.: Тр. конф. по генезису руд железа, марганца и алюминия. – М.-Л.: Изд. АН СССР, 1937, с. 513-534.

Мелещенко В.С. О находках фауны и флоры в девонских бокситах западного склона Южного Урала. //Бюлл. МОИП, отд. геол., 1947, 22, № 1, с. 67-71.

Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия). – Л.: Недра, 1968, 359 с.

Минералы (справочник). Т.1. – М.: Изд. АН СССР, 1960, 617 с.

Минералы (справочник). Т.2, вып. 2. – М.: Наука, 1965, 341 с.

Минералы (справочник). Т.2, вып. 3. – М.: Наука, 1967, 675 с.

Минералогические таблицы (справочник). /Под ред. Е.И. Семёнова. – М.: Недра, 1981, 399 с.

Миронов Н.Н., Малькевич Н.В. Исследование реакции образования гидроокиси скандия. //ЖНХ, 1970, т.15, с.599-607.

Михайлов Б.М. Сравнительная характеристика латеритов некоторых районов Западной Африки и Советского Союза. – Zagreb: Travaux ICSOBA, 1971, № 7, p.117-141.

Назаренко В.А., Антонович В.И., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979, 315 с.

Наливкин Д.В. Условия образования морских бокситовых месторождений. //Вестник АН СССР, 1947, № 8, с. 47-52.

Наливкин Д.В. Учение о фациях. Т.2. - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956, 393с.

Нарсеев В.А. О форме нахождения редких земель и скандия в цирконах. /В сб.: Геология, геохимия и минералогия месторождений редких элементов Казахстана. – Алма-Ата: Наука, 1966, с .115-120.

Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. – М.: Химия, 1973, 688 с.

Никитина А.П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и её бокситоносность. – М.: Наука, 1968, 160 с.

Николаев И.Д. К вопросу об истории формирования бокситов Западного борта Тургайского прогиба. //Советская геология, 1964, № 7, с. 122-127.

Овсянников Б.В. Легирование алюминиевых сплавов скандием – наиболее перспективное направление повышения их потребительских характеристик. / Мат. регион. научно-практ. конф. «Алюминий Урала – 2000». – Краснотурьинск, 2001, с.64-73.

Огородников О.Н., Гладковский А.К. Геосинклинальные месторождения бокситов на Урале и их связь с вулканизмом. - М.: Наука, 1975, 96 с.

Околелова А.А. Природа и свойства фульвокислот. //Почвоведение, 1992, №1, с.46-48.

Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв. –М.: Изд. МГУ, 1974, 332с.

Орлова П.В. Зависимость качества бокситов Южноуральских месторождений от их положения в структурно-фациальных зонах. //Советская геология, 1962, № 5, с. 47-57.

Пасова Ф.Г. Химико-минералогическая характеристика бокситов Амангельдинских месторождений и вмещающих их пород. /Тр. Ин-та геол. наук. Вып. 2. – Алма-Ата: Изд. АН Каз.ССР, 1959, с. 36-68.

Пейве А.В. Тектоника Североуральского бокситового пояса. /Бюлл. МОИП, отд. геол., вып.4(8), 1947, 207 с.

Пейве А.В., Штрейс Н.А. О новой теории генезиса бокситов. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1946, № 1, с. 163-170.

Пейве А.В., Штрейс Н.А. О морских палеозойских бокситах. //Изв. АН СССР. Серия геол., 1947, № 2, с. 145-155.

Плотников В.И., Сафонов И.Н. //Докл. АН СССР, 1979, т.244, № 5, с.1174-1177.

Плотников В.И. и др. //Вестник АН КазССР, 1983, № 5, с.28-32.

Подпорина Е.К. Редкоземельные элементы в корах выветривания. – М.: Наука, 1985, 126 с.

Пономарёва В.В. О реакциях взаимодействия фульвокислот с гидроокисями оснований. // Почвоведение, 1949, № 11.

Пономарёва В.В., Николаева Т.А. Некоторые особенности взаимодействия гетерогенной системы гумусовых веществ с Fe^{3+}, Al^{3+}, Ca^{2+}. /В сб.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. – М.: Наука, 1964, с. 157-165.

Пустильник Г.Л., Нестерова Т.Е. Комплексная переработка бокситов и другого алюминийсодержащего сырья за рубежом. – М.: Цветметинформация, 1972, 79с.

Рамдор П. Рудные минералы и их срастания. – М.: Изд.ИЛ, 1962, 1132 с.

Родин Л.Е., Базилевич Н.И. Динамика органического вещества и биологический круговорот в основных типах растительности. – М.-Л.: Наука, 1965, 226 с.

Родченко Ю.М. Некоторые особенности геологического строения и достоверность разведки Североуральских бокситовых месторождений. /Тр. Ин-та геологии УФАН СССР, вып. 64. – Свердловск, 1964, с. 177-224.

Руксби Х.П. Окислы и гидроокислы алюминия и железа. / В кн.: Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. – М.: Мир, 1965, с.405-451.

Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966. – 380 с.

Самоделов А.П. Состояние и комплексообразование скандия в растворах минеральных кислот. //Радиохимия, 1964, т.6, с.569-581.

Сапожников Д.Г. Серпеевское проявление диаспор-хлоритовых пород прибрежно-морского типа. /В кн.: Генетическая классификация и типы бокситовых месторождений СССР. – М.: Наука, 1974, с. 173-176.

Сапожников Д.Г. Североуральские бокситовые месторождения. – Там же, с. 209-227.

Семенов Е.И. Оруденение и минерализация редких земель, тория и урана (лантанидов и актинидов). – М.: ГЕОС, 2001. – 307 с.

Скандий и перспективы его использования. / Тезисы докл. междунар. научно-практ. конф. – М., 1994.

Соколова Е.И. Экспериментальные исследования по разложению минерального вещества гумусовыми кислотами (по литературным данным). /В сб.: Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. – М.: Наука, 1968, с. 121-139.

Сомм А. Месторождения бокситов Гов. /В кн.: Полезн. ископаемые Австралии и Папуа-Новой Гвинеи. Т.1. – М.: Мир, 1980, с. 112-117.

Справочник химика. Т.3. – М.-Л.: Химия, 1965. – 1005 с.

Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Т.1. –М.: Изд. АН СССР, 1962, 212 с.

Страхов Н.М. К вопросу о количественных методах исследования осадкообразования геологического прошлого. //Литол. и полезн. ископ., 1970, № 3, с. 3-14.

Стряпков А.В. и др. Поведение основных компонентов каолиновой руды в процессе кислотного декатионирования. /В сб.: Химические основы гидротермальных способов переработки материалов металлургической и химической промышленности. – Караганда : КарГУ, 1984. с.100-106.

Стряпков А.В. Изучение сорбции скандия и РЗЭ как причины их накопления в корах выветривания. /Тр. XIII Росс. совещ. по экспериментальной минералогии. – Москва, 1995, с. 99.

Стряпков А.В., Койбагарова Г.Ж. Разложение фосфатов РЗЭ разбавленными растворами серной кислоты. // Известия НАН РК, сер. химич. 1995, №2, с.19-24.

Стряпков А.В., Терехина С.В. Извлечение гуминовых препаратов из природных коллоидно-дисперсных редкометальных объектов. /В сб.: Исследование и разработка способов и средств борьбы с дисперсными системами, загрязняющими окружающую среду. – Караганда: КарГУ, 1995. с.62-66.

Стряпков А.В. Сорбция скандия и РЗЭ как причины их накопления в корах выветривания. //Геохимия, 1997, №9, с.930-936.

Стряпков А.В., Лавренчук В.Н. Скандий и РЗЭ в органогенных бокситах и глинах. /Тр. Международного симпозиума по прикладной геохимии стран СНГ. – Москва, 1997. с.258-259.

Тейт Р. Органическое вещество почвы. Пер. с англ. –М.: Мир, 1991, 400с.

Терентьева К.Ф. О корунде из бокситов Казахстана. /В кн.: Тр. ВИМС. Новая серия. Вып. 2. – М.: 1949, с. 37-39.

Терентьева К.Ф. Геология месторождений редких элементов. Вып. 6. Редкие элементы в бокситах. – М.: Госгеолтехиздат, 1959, 48 с.

Трубина К.Н. Бокситоносные отложения Подмосковного бассейна. /В кн.: Бокситы, их минералогия и генезис. –М.: Изд.АН СССР, 1958, с.335-346.

Тюрин Б.А., Кальменев М.А. Геолого-экономическая характеристика месторождений бокситов и огнеупорных глин. /Тр. Ин-та геол. наук. Вып.2. – Алма-Ата: Изд. АН КазССР, 1959, с. 69-103.

Тяжева А.П. Девонские отложения передовых хребтов западного склона. /В кн.: Геология СССР. Т.13. – М.: Недра, 1964, с .169-186.

Фаворская Л.В. Химическая технология скандия. – Алма-Ата: Изд. ОНТИ КазИМС, 1969. – 230 с.

Фаворская Л.В., Никифорова Г.А. Осаждение скандия из сульфатных растворов, содержащих алюминий, бериллий и железо. /Тр. КазИМС, вып.3. – Алма-Ата: Наука, 1960, с.354-358.

Фаворская Л.В. и др. Технология минерального сырья. –Алма-Ата : Изд. КазИМС, 1975, вып.2, с.67-90.

Ферсман А.Е. Геохимия. Т.1. – М.: Изд. АН СССР, 1955, 798 с.

Фиалков Я.А., Аксельруд Н.В. О величинах pH осаждения металлов. //Укр. хим. журнал, 1950, т.16, № 1, с.75-80.

Фридман Я.Д., Долгашова Н.В. О фторкарбонатах редкоземельных элементов. //ЖНХ, 1964, т.9, № 3, с.623-632.

Фрике Р., Зейтц А. Кристаллические гидроокиси индия и скандия. /В сб.: Скандий. / Под ред. Л.Н.Комиссаровой – М.: Изд. ИЛ, 1958, с.148-150.

Чайкин С.И. О генетической природе бокситов района КМА. /В сб.: Генезис бокситов. – М.: Наука, 1966, с. 113-118.

Черников В.А. Структурно-групповой состав гумуса. // Почвоведение, 1992, №10, с.36-40.

Чернявский В.А. и др. Физико-механические свойства отложений шламохранилищ предприятий алюминиевой подотрасли. / В сб.: Прикладные исслед. гидравлического складирования отходов минерал. сырья. –Л.: Механобр, 1988, с.12-24.

Чичагова О.А. Состав гумуса тропических почв Бразилии. /В сб.: Генезис и география почв зарубежных стран по исследованиям советских географов. – М.: Наука, 1964, с. 25-31.

Шарова А.К., Руднова М.Я. Стриговит из Южноуральского бокситового бассейна. /Тр. Ин-та геологии УФАН СССР, вып. 64. – Свердловск, 1964, с.59-64.

Шишаков В.Б. Условия образования и размещения бокситов и диаспор-шамозитовых руд на западном склоне Южного Урала. //Докл. АН СССР, 1969, 187, № 1, с. 184-186.

Щербина В.В. Факторы, определяющие геохимическое распределение скандия. //Геохимия, 1959, № 8, с.711-715.

Щербина В.В. Геология месторождений редких элементов. Вып. 8. Особенности геохимии скандия и типы его месторождений. – М.: Госгеолтехиздат, 1960, 58 с.

Щербина В.В. Скандий в осадочных породах. /В кн.: Металлы в осадочных толщах. – М.: Наука, 1964, с. 440-444.

Щербина В.В. Миграция элементов и процессы минералообразования. – М.: Наука, 1980. – 284 с.

Экспериментальные исследования по разложению минералов органическими кислотами. /Сб. тр. Ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии. – М.: Наука, 1968. – 180 с.

Ягодин Г.А. и др. Технология редких металлов в атомной технике. – М.: Высшая школа, 1974. – 344 с.

Ярцева Р.Д., Варшал Г.М. и др. О состоянии РЗЭ в поверхностных водах. // Геохимия, 1972, №9, с.1141-1146.

Яцимирский К.Б. и др. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. – Киев: Наукова думка, 1966. – 460 с.

Bárdossy G., Aleva G.J.J. Lateritic bauxites, -Budapest.: Akadémiai Kiadó, 1990, 630p.

Carroll D. Ilmenite alteration under reducing conditions in unconsolidated sediments. // Econ. Geol., 1960, 55, № 3, p.618-619.

Cartledge G.H. Studies on the periodic cystem. 1. The ionic potential as a periodic function. – J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, p.2855.

De Boer J.H. a.o. The dehydration of alumina hydrates. // Proc. Acad. Sci. – Amsterdam, 1954, b.57, p.170-180, 434-443.

Glukhan I.V., Serykh V.I. The mean chemical composition (regional clarkes) of magmatic rocks Central Kazakhstan. / In book : Granite-related ore deposits of Central Kazakhstan and adjacent areas. – St.-Petersburg, 1996, p.269-286.

Hundt Thomas R., O'Melia Charles R. Aluminium – fulvic acid interactions: mechanism and application. //J.Amer. Water Works Assoc., 1988, v.80, № 4, p.176-180.

Kumar M., Prasad B. Titration studies on the polynuclear nature of fulvic acids extracted from organic sources. //J. Indian Soc. Soil. Sci., 1988, v.36, № 3, p.445-450.

Melcon G.A., Olszanski D.J., Rahimi A.K. //Spectrochim. Acta, 1977, v.33A, № 3-4, p.301-309.

Shaw D.M. Trace elements in pelitic rocks. Pt. 2. – Bull. Geol. Soc. America, 1954, 65, № 12, p.1167-1182.

Smirous F., Celeda J., Palek M. //Collect. Czech. Chem. Communs., 1971, v.36, № i2, p.3891-3899.

Sterba-Bőhm J.S., Mellichar M. – Collect. Czech. Chem. Commins, 1935, v. 7, p.131-145.

Weiser H.B., Milligan W.O. –J.phys. Chem., 1938, 42, p.669-673.

В. Н. Лавренчук, А. В. Стряпков, Е. Н. Коковин

СКАНДИЙ В БОКСИТАХ И ГЛИНАХ

Компьютерная верстка – Лавренчук В. Н., Стряпков А. В., Коковин Е. Н.

Подписано в печать 16.04.04. Формат 70x100/16.
Бумага офсетная. Усл. печ. л. 23,725.
Тираж 300. Заказ 1168.

Отпечатано в ГУП СО «Каменск-Уральская типография»
(г. Каменск-Уральский, ул. Ленина, 3).